



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

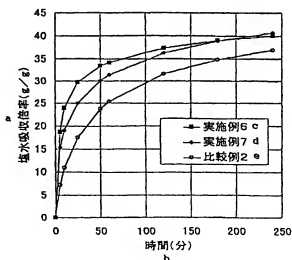
<p>(51) 国際特許分類 C08L 101/00, B01J 20/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/09612</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月24日 (24.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04334</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月10日 (10.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/228808 1998年8月13日 (13.08.98) JP 特願平10/230492 1998年8月17日 (17.08.98) JP 特願平10/246936 1998年9月1日 (01.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 株式会社 日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP] 〒541-0043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 原田信幸 (HARADA, Nobuyuki) 〒565-0821 大阪府吹田市山田東4-41, 1-604 Osaka, (JP) 阪本 繁 (SAKAMOTO, Shigeru) 足立芳史 (ADACHI, Yoshifumi) 〒671-1242 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 浜田寮 Hyogo, (JP) 北山敏匡 (KITAYAMA, Toshimasa) 〒671-1242 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 浜田社宅E-103 Hyogo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 松本武彦 (MATSUMOTO, Takehiko) 〒545-0021 大阪府大阪市阿倍野区阪南町1丁目25番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: CROSS-LINKED POLYMER COMPOSITION SWELLING IN WATER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 水膨潤性架橋重合体組成物およびその製法

(57) Abstract

A novel cross-linked polymer composition swelling in water which is excellent in the rate and amount of brine absorption under pressure. The composition comprises a mixture of a particulate cross-linked polymer which swells in water and is basic in water and a particulate cross-linked polymer which swells in water and is acidic in water. When water is present among the particles of the two particulate polymers, the polymers are united with each other through ionic bonds formed by the neutralization of at least part of the acid groups of the particulate polymer which is acidic in water with the particulate polymer which is basic in water.



- a ... BRINE ABSORPTION (g/g)
b ... TIME (min)
c ... EXAMPLE 6
d ... EXAMPLE 7
e ... COMPARATIVE EXAMPLE 2

本発明の課題は、加圧下における塩水の吸水速度および吸収倍率に優れた新規な水膨潤性架橋重合体組成物を提供することにある。水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物において、両水膨潤性架橋重合体粒子が粒子間に水を介した状態でイオン結合によって一体化されてなる場合、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子の酸基の少なくとも一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子により中和されて粒子間に水を介した状態でイオン結合が形成されている場合に上記課題を達することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RL ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LJ リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャド
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TC トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BV ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア・旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CG コンゴ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CH スイス	ID インドネシア	MR モリタニア	UA ウクライナ
CI コートジボアール	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CM カメルーン	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CN 中国	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CR コスタ・リカ	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴェトナム
CJ キューバ	IT イタリア	NO ノルウェー	VC ユーゴスラビア
CY キプロス	JP 日本	NZ ニュージーランド	ZA 南アフリカ共和国
CZ チェコ	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
DE ドイツ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
	KR 韓国		

明 細 書

水膨潤性架橋重合体組成物およびその製法

技 術 分 野

本発明は、水膨潤性架橋重合体組成物に関するものである。

更に詳しくは、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含み、塩水吸収速度に優れ、加圧下の吸収倍率が著しく向上した新規な水膨潤性架橋重合体組成物に関するものである。

背 景 技 術

近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とし、いわゆる吸水性ポリマーが幅広く使用されている。

上記の吸水性ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体等が知られている。

しかし、これら従来知られている吸水性ポリマーのほとんどその全てがその酸基をアルカリ金属化合物で中和したものである。このため、その粒子表面近傍を2次架橋処理していない場合にはその生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率は10 g/g未満であり、たとえその粒子表面近傍が2次架橋処理されたものであったとしても生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率は高くとも25 g/gで、紙おむつや生理用品に用いられるには依然として不十分であった。またこれら公知の吸水性ポリマーは電解質を含む水性液体に対しては吸収倍率が著しく低下するためにその適用範囲が限られ、加圧下条件であっても塩水をすばやく吸収し膨潤できる新しい塩水吸収剤が嚮望されていた。

このような問題点を解決するためにWO96/15162号公報、WO96/15180号公報、WO96/17681号公報、WO98/24832号公報、WO98/37149号公報では水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩

基性を示す化合物とからなり酸と塩基の相互作用によるイオン交換機能と脱塩機構を利用した吸水剤が提案されている。しかしながらこれらの特許に記載の方法では、水中で塩基性を示す化合物と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とがそれぞれ別々に存在するため、その加圧下における塩水吸収速度が遅く、また加圧下の吸収倍率が低いという問題があった。

発 明 の 開 示

発明の目的

本発明の課題は、加圧下条件においても塩水をすばやく吸収し膨潤できる新規な水膨潤性架橋重合体組成物およびその製法を提供することにある。従って、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物をおむつなどの吸収物品の吸水剤として使用した場合には、長時間使用した場合であっても漏れを著しく低減でき、表面をサラサラの乾いた状態に保つことができる。

発明の概要

本発明者等は、上記目的を達成できる新規な水膨潤性架橋重合体組成物について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、 3.5 g/cm^2 荷重下での10時間の塩水吸収倍率が少なくとも 50 g/g であり、 3.5 g/cm^2 荷重下においてその10時間の塩水吸収倍率の60%を5分未満で吸収することを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物（第1発明）、

水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、 21 g/cm^2 荷重下での10時間の塩水吸収倍率が少なくとも 40 g/g であり、 21 g/cm^2 荷重下においてその10時間の塩水吸収倍率の60%を5分未満で吸収することを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物（第2発明）、

水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記水中で酸性を

示す水膨潤性架橋重合体粒子と前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子とが粒子間に水を介した状態でイオン結合によって一体化されてなり、かつ60分の塩水吸収率が33g/g以上であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物（第3発明）、

5 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子の酸基の少なくとも一部が、前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子により中和されて粒子間に水を介した状態でイオン結合が形成されており、かつ加圧下吸収率が25g/g以上であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物（第4発明）、

10 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体がポリアクリル酸架橋体であり、前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がポリエチレンイミン架橋体および／またはポリアリルアミン架橋体であり、脱塩量が0.35g/g以上であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物（第5発明）、

15 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物の製法であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子に前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子を添加して前記酸基の少なくとも一部を中和して粒子間に水を介した状態でイオン結合を形成する工程を含むことを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物の製法（第6発明）、

20 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物の製法であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と、前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の少なくとも一方が含水ゲルの状態で混合する工程を含み、混合前の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体のいずれもが可溶性成分量が10重量%以下であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物の製法（第7発明）、および

30 カルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも

1 種の酸基を含有し、その酸基の 80～100 モル%が酸の形で存在する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に水溶液重合し、次いで得られる含水ゲル状重合体をその含水率が 1 重量%以上 20 重量%未満の範囲となるように 100℃以上の温度で加熱処理し、必要に応じて粉砕する工程を含む、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の製造方法（第 8 発明）である。

発明の詳細な説明

おどろくべきことに、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物において、両水膨潤性架橋重合体粒子が粒子間に水を介した状態でイオン結合によって一体化されてなる場合、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子の酸基の少なくとも一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子により中和されて粒子間に水を介した状態でイオン結合が形成されている場合に、著しく加圧下の塩水吸収速度および加圧下の吸収倍率に優れた水膨潤性架橋重合体組成物が得られることが見出されたのである。また、このような著しく加圧下の塩水吸収速度および加圧下の吸収倍率に優れた水膨潤性架橋重合体組成物は、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子に水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子を添加して前記酸基の少なくとも一部を中和して粒子間に水を介した状態でイオン結合を形成する工程を含むという製法や、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の少なくとも一方が含水ゲルの状態で混合する工程を含み、混合前の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体のいずれもが可溶性成分量が 10 重量%以下であるという製法により、容易に得ることができることを見出されたのである。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明において、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とは、純水中で酸性を示し且つ純水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている水膨潤性架橋重合体である。本発明において水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体は、例えば純水中での pK_a が 2～12 の範囲で純水の吸収倍率が 1 g/g 以上であることが好ましく、純水中での pK_a が 3～8 で純水の吸収倍率が 5 g/g 以上であることがよ

り好ましい。p K a 値および純水の吸収倍率がこれらの範囲をはずれる場合には、本発明の効果を達成できないことがある。このような物性値を示す水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体としては、例えば酸性基を含みその酸性基の50～100モル%が酸の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体を
5 挙げることができる。より好ましくはその酸性基の70～100モル%が酸の形で存在し、さらに好ましくはその酸性基の80～100モル%が酸の形で存在し、最も好ましくはその酸性基の90～100モル%が酸の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体である。

本発明でより好ましく用いることのできる水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体
10 としては例えば、カルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸基を含有する水膨潤性架橋重合体を挙げることができる。本発明において、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体は例えば、イ) 酸基を含有する重合性単量体を重合する際に重合体に架橋構造を導入する方法、ロ) 酸基を含有する重合性単量体を重合して得られた酸基含有重合体に後架橋処理を施す方法な
15 どの従来公知の方法により得ることができる。また本発明で用いることのできる水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体はポリアスパラギン酸架橋体、ポリグルタミン酸架橋体のような架橋ポリペプチドやカルボキシメチルセルロース架橋体のような天然物由来の酸性水膨潤性架橋重合体であってもよい。

ロ) の酸基含有重合体の後架橋処理は、例えば、I) 加熱処理により架橋構造を導入する方法、II) 電子線、ガンマー線などの放射線照射により架橋構造を導入する方法、III) (ポリ) エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセ
20 ロールジグリシジルエーテル、(ポリ) エチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、エチレンカーボネートなどの酸基含有重合体の官能基と反応し得る官能基を1分子中に2個以上有する化合物により重合体に架橋構造を導入する方法など
25 により達成することができる。

本発明においてより好適に採用される水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の製法は、その重合度および架橋度のコントロールの容易さから、イ) の酸基を含有する重合性単量体を重合する際に重合体に架橋構造を導入する方法である。

30 本発明で好適に使用できる酸基を含有する重合性単量体としては例えば、アクリ

ル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸、それらの無水物などのカルボン酸基を含有する重合性単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を含有する重合性単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ビニリン酸などのリン酸基を含有する重合性単量体等を挙げることができる。これらの酸基を含有する単量体は単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。これらのうちで好ましいものはカルボン酸基またはスルホン酸基を含有する重合性単量体であり、特に好ましいものはカルボン酸基を含有する重合性単量体であり、最も好ましくはアクリル酸である。すなわち、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体として最も好ましいものはポリアクリル酸架橋体である。

本発明において、前記酸基を含有する単量体と共に必要により他の重合性単量体を使用することができる。このようなものとしては例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸など）のアルキルまたはアルキレンオキシドエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテンなどの脂肪族ビニル炭化水素；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、メタアクリルアミドなどの不飽和アミド類などが挙げられる。

本発明において、酸基を含有する重合性単量体を重合する際に重合体に架橋構造を導入する方法としては、酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法が好適であるが、このような共重合性架橋剤を用いなくとも架橋構造が形成される自己架橋型の構造であってもよい。

本発明において好適に使用できる酸基を含有する単量体と共重合できる共重合性架橋剤としては、少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物（1）および少なくとも1個の重合性二重結合を有しかつ単量体と反応性の官能基を少なくとも1

個有する化合物（２）が挙げられる。

化合物（１）の具体例としては以下のものが挙げられる。

例えば、N, N' -メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N' -メチレン
ビス（N-ビニルアルキルアミド）、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アク
5 リレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロー
ルプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリ
レート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリ
レート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレー
ト、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール
10 ヘキサ（メタ）アクリレート；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌ
レート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアル
カン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフ
タレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン、トリレンジイ
ソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート；テトラアリルオキシエタンなど
15 のアセタール；ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ペンタエリスリト
ールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、トリメチロー
ルプロパントリアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、エチレ
ングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリエ
チレングリコールジアリルエーテル、単糖類、二糖類、多糖類、セルロースなどの
20 水酸基を有する一分子内に２個以上有する化合物から誘導される（ポリ）アリル
エーテルなどのエーテル類など。

化合物（２）の例としては、たとえばグリシジル（メタ）アクリレートのような
一分子中にエポキシ基と重合性二重結合を有する化合物；N-メチロール（メタ）
アクリルアミドのような一分子中にヒドロキシ基と重合性二重結合を有する化合物；
25 N, N, N-トリメチル-N-（メタ）アクリロイオキシエチルトリメチルアンモ
ニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-（メタ）アクリロイオキシエチ
ルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、
（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、アリルアミン、ビニルピリジンのよう
な１～４級アミノ基含有不飽和化合物などを挙げるができる。

30 共重合性架橋剤のうちで好ましいものは、ビス（メタ）アクリルアミド、ポリ

オールと不飽和モノカルボン酸とのジマーまたはポリーエステル、ポリアリル化合物であり、特に好ましいものは、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジアクリレート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカンより選ばれる少なくとも1種である。

本発明において共重合性架橋剤の量は全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量にもとづいて通常0.001~10%、好ましくは0.01~5%である。共重合性架橋剤の量が0.001%未満では得られたポリマーは吸水時のゲル強度が小さくなることがあり、10%を越えると吸収倍率が低くなることがあるため好ましくない。

必要により使用される他の重合性単量体の量は全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量に基づいて通常40%以下、好ましくは20%以下である。

なお重合に際しては、澱粉やセルロース、澱粉やセルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸架橋体等の親水性高分子、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤や、水溶性ないし水分散性界面活性剤を添加してもよい。なお、これら重合性単量体に加える化合物は、米国特許4076663号、同4320040号、同4833222号、同5118719号、同5149750号、同5154713号および同5264495号や、欧州特許0372981号および同0496594号などに例示されている。

本発明において、酸基含有単量体の重合方法、または酸基含有単量体および共重合性架橋剤および必要により使用されるその他の重合性単量体の重合方法は、例えば、バルク重合や沈澱重合を採用することも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合、逆相懸濁重合を行うことが好ましい。またこの場の溶媒として、例えば水、メタノール、エタノール、アセトン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、およびこれらの2種以上の混合物を使用してもよい。溶媒を使用した場合の酸基含有単量体の濃度には特に限定はないが、重量基準で通常10%以上、好ましくは15~80%である。また重合温度については通常0℃~150℃、好ましくは10~100℃の範囲である。

また重合を開始する方法としては、従来から知られている方法で良く、例えばラ

ジカル重合触媒を用いて重合させる方法、および放射線、電子線、紫外線などを照射する方法を挙げることができる。

ラジカル重合触媒を用いる方法において、この触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物； t -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物；2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、アゾイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物を挙げることができる。過酸化物のような酸化性ラジカル重合触媒を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。またこれらラジカル重合触媒の複数種を併用して用いてもよい。ラジカル重合触媒の使用量も通常で良く、例えば全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量に基づいて通常0.0005~5%、好ましくは0.0001~1%である。

本発明において、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とは、純水中で塩基性を示し且つ純水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている水膨潤性架橋重合体である。本発明において水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体は、例えば純水中での pK_b が2~12の範囲で純水の吸収倍率が1g/g以上であることが好ましく、純水中での pK_b が3~8の範囲で純水の吸収倍率が5g/g以上であることがより好ましい。 pK_b 値および純水の吸収倍率がこれらの範囲をはずれる場合には、本発明の効果を達成できないことがある。このような物性値を示す水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体としては、例えば塩基性基を含みその塩基性基の50~100モル%が塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体を挙げることができる。より好ましくはその塩基性基の70~100モル%が塩基の形で存在し、最も好ましくはその塩基性基の90~100モル%が塩基の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体である。本発明でより好ましく使用される水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体は、その塩基性基の50~100モル%が塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された1~3級のアミノ基含有架橋重合体である。

このようなものとしては例えば、ポリアルキレンアミン架橋体、ポリビニルアミン架橋体、ポリアルルアミン架橋体、ポリN-ビニルイミダゾール架橋体、ポリビ

ニルピリジン架橋体、ポリビニルピリジンアミノキシド架橋体、ポリジアリルアミン架橋体、ポリアミドポリアミン架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリルアミド架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリルアミド架橋体、ポリアミジン架橋体、ポリアクリル酸ヒドラジン架橋体、アスバラギン酸ヘキサメチレンジアミン重縮合物の架橋体、ポリリシンのような塩基性ポリアミノ酸架橋体、キトサン架橋体およびこれらの重合体の共重合体などを挙げることができ、これらは水膨潤性を示し且つ水不溶性になるまで架橋されていることが必須である。好ましくは、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がアミノ基含有架橋重合体であり、より好ましくは水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体が、ポリエチレンジアミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリN-ビニルイミダゾール架橋体、ポリビニルピリジン架橋体、ポリビニルピリジンアミノキシド架橋体、ポリアミジン架橋体、ポリアクリル酸ヒドラジン架橋体およびポリジアリルアミン架橋体からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはポリエチレンジアミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体より選ばれる少なくとも1種である。

本発明の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体は、対応する塩基性基含有単量体を重合する際に他の共重合性架橋剤と共重合して架橋重合体としたり、塩基性基含有重合体をその官能基（例えばアミノ基）と反応し得る基を2個以上有する架橋剤で架橋するなど従来公知の方法で重合体に架橋構造を導入することで得ることができる。架橋剤としては、その官能基がアミノ基である場合には例えば、エポキシ基、アルデヒド基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水物基、酸ハライド基、エステル結合部分、活性二重結合などを1分子あたり2個以上有する、従来一般に用いられている化合物を使用できる。このような架橋剤としては、例えば、ビスエポキシ化合物、エピクロロヒドリン、ジブロムエチレンなどのジハロゲン化物、ホルマリン、グリオキサールのようなジアルデヒド化合物、（ポリ）エチレングリコール類のジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコール類のジグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールなどのジアルコールのジグリシジルエーテル類、グリセロールのポリグリシジルエーテル類、メチレンビスアクリルアミド、ジアクリレート化合物などが挙げられるがこれらに限定さ

れるものではない。架橋剤の種類および量は、得られる水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の吸収倍率、強度などを考慮しつつ選択されるが、塩基性基含有重合体がアミノ基含有重合体である場合には、高分子のアミンユニットに対し0.001～20モル%の範囲が好ましい。架橋剤量が0.001モル%よりも少ない場合には得られる水膨潤性架橋重合体の吸収倍率が低くまた強度が不十分となり、20モル%よりも多い場合には吸収倍率が低下することがある。

本発明において、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と混合する際の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の形状としては、不定形破砕状、球状、繊維状、棒状、略球状、扁平状等種々のものが使用可能であるが、より好ましい水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体としては米国特許出願第287509号（1999年4月7日出願）記載の、界面活性剤を含まない、真球状または略球状の架橋ポリエチレンイミン粒子や、不定形破砕状粒子またはそれらの造粒物（もしくはその含水ゲル状物）を例示できる。

本発明の水膨潤性架橋重合体組成物における、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との割合は、両者が一体化した水膨潤性架橋重合体組成物の水中におけるpHが中性域（pH6～8）の範囲を示すように両者が使用されることが好ましい。pHが6よりも低かったり、pHが8よりも高い場合には塩水に対する吸水速度および加圧下の吸収倍率が低下したり、人体の皮膚に対する安全性に問題が起こるので好ましくないことがある。従って両者の使用割合は、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の基本分子量と酸性度、および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の基本分子量と塩基性度により決定されるが、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の重量比が、1:0.25～1:4の範囲であることが好ましい。さらに、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がポリエチレンイミン架橋体で水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体がポリアクリル酸架橋体の場合は前記重量比は1:0.5～1:3の範囲が好ましく、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がポリアリルアミン架橋体で水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体がポリアクリル酸架橋体の場合は前記重量比は1:0.75～1:4の範囲が好ましい。

本発明の第4発明の水膨潤性架橋重合体組成物では、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含み、

水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子の酸基の少なくとも一部が、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子により中和されて粒子間に水を介した状態でイオン結合が形成されており、かつ加圧下吸収倍率が 2.5 g/g 以上である。加圧下吸収倍率は 2.7 g/g 以上であることが好ましく、 3.0 g/g 以上であることがより好ましい。

本発明において「水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子により中和されて粒子間に水を介した状態でイオン結合が形成されている」とは、例えば本発明の水膨潤性架橋重合体組成物が粒子状である場合には、その粒子 1 個 1 個が水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とから形成されており、両水膨潤性架橋重合体は、各重合体表面に存在する酸性官能基と塩基性官能基との部分的な中和により結合し、乾燥状態で両者が容易に離別せず 1 つの粒子として存在し、湿潤状態においても両者の結合は離れず、あたかも 1 つの粒子として挙動することを言う。本発明においては、粒子間にはイオン結合のみが形成されていることが、優れた脱塩効果を得る上で好ましい。イオン結合の確認は、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物が高 pH あるいは低 pH の溶液に浸漬された場合に水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とに分離できることにより確認することができる。またたとえば酸性と塩基性それぞれに発色する指示薬で着色することで両水膨潤性架橋重合体が結合した様子を粒子 1 個ずつの顕微鏡写真で観察することもできる。

本発明の第 3 発明の水膨潤性架橋重合体組成物では、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含み、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子とが粒子間に水を介した状態でイオン結合によって一体化されてなり、かつ 60 分の塩水吸収倍率が 3.3 g/g 以上である。60 分の塩水吸収倍率は 3.5 g/g 以上であることがより好ましい。

本発明で言うところの「粒子間に水を介した状態でイオン結合による一体化」とは、例えば本発明の水膨潤性架橋重合体組成物が粒子状である場合には、その粒子 1 個 1 個が水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とから形成されており、乾燥状態で両者が容易に離別せず 1 つの粒子とし

て存在し、湿潤状態においても両者がイオン的に結合し、あたかも1つの粒子として挙動することを言う。本発明においては、粒子間にはイオン結合のみが形成されていることが、優れた脱塩効果を得る上で好ましい。粒子間に水を介した状態でイオン結合によって一体化されている様子は、前述の方法で確認できる。またその一

5 体化結合した様子を粒子1個ずつの電子顕微鏡写真で観察することもできる。

上記のような本発明の第4発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、本発明の第6発明にしたがい、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子に水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子を添加して前記酸基の少なくとも一部を中和して粒子間に水を介した状態でイオン結合を形成することで得ることができる。また、上記のよう

10 な本発明の第3発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とを水存在下で過度の力が加わらないように両者を混合することで得ることができる。

この場合、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とを均一な比率で確実に結合させることが本発明では重要であり、そのためには、両者の混合は乾燥状態で行うよりはむしろ、その一部を中和・一体化するために水などの溶媒存在下に混合を行うことが好ましい。一般に両者を乾燥状態で混合した場合、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とが均一な比率で存在せず、その結果加圧下の吸収倍率が低いものしか得られない。水等の溶媒を使用した場合は乾燥工程を経て水膨潤性架橋重合体

20 組成物を得ることが好ましい。より具体的には、本発明の第7発明にしたがい、少なくともいずれか一方を乾燥した状態ではなく含水した状態で混合するか、あるいはいずれもが乾燥した状態で混合する場合には水を加えて混合することが好ましい。水を存在させることで両架橋重合体の表面にイオン結合が形成し両架橋重合体が強固に結合することで、乾燥以降の粉碎、輸送、その他の機械的衝撃にも容易に分離せず、混合状態が常に均一な水膨潤性架橋重合体組成物が得られる。また、両水膨潤性架橋重合体が部分的に結合し隣接することで両重合体の相互作用により発現するイオン交換、脱塩作用が効率的に起こり、加圧下の吸収倍率、加圧下の塩水吸収速度が飛躍的に向上する。

この場合、(1) 水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の少なくとも一方を含水ゲルの状態で混合する方法（本発明の第

30

7 発明)、(2)乾燥した水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と乾燥した水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とを混合した後、水を添加して混合する方法、のいずれもが本発明では採用できる。なお、ここで、「含水ゲルの状態の水膨潤性架橋重合体」とは、20重量%以上の水を含む水膨潤性架橋重合体であり、50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは70~90重量%である。また、「乾燥した水膨潤性架橋重合体」とは、20重量%未満の水を含む水膨潤性架橋重合体である。

上記(1)の方法においては、混合前の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体のいずれもが可溶性成分量が10重量%以下であることが重要である。本発明では、混合前の粒子形状を維持した状態で、過度の力がかからないように、両水膨潤性架橋重合体を混合することが重要である。水膨潤性架橋重合体のたとえ一方でも、可溶性成分量が10重量%を超えると、混合の際に過度の力がかかり、混合前の粒子形状を維持することができず、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の有する有効官能基数が減少し、優れた脱塩効果を発揮することができなくなる。また、両水膨潤性架橋重合体が膨潤規制を起こし、塩水吸収倍率が低くなる。

水膨潤性架橋重合体粒子に過度の力がかからないように両者を混合するには、その圧力を含水ゲルの含水率、性質(ゲル強度、可溶性成分量)などに応じて適宜コントロールすることが必要であるが、通常、混合時に加わる力が50 kg/cm²未満の面圧力あるいは25 kg/cm²未満の線圧力となるように両者を混合することが好ましい。混合時に加わる力が50 kg/cm²以上の面圧力あるいは25 kg/cm²以上の線圧力となると、粒子間にイオン結合以外の結合(IPNなど)が形成され、脱塩量の低下が起こり好ましくない。より好ましい圧力範囲は、10 kg/cm²未満の面圧力あるいは5 kg/cm²未満の線圧力となるように両者を混合することである。更に好ましくは5 kg/cm²未満の面圧力あるいは1 kg/cm²未満の線圧力である。このような低圧力下での混合を達成するためには、混合機として例えば、ニーダーや、特願平10-228211号に記載の、逆戻り防止部材をミートチョッパーケーシング内にらせん状に備えたミートチョッパーなどを使用することが好ましい。

(1)の方法において、含水ゲルの状態の水膨潤性架橋重合体としては、単量体

水溶液を水溶液重合して得られる含水ゲル状架橋重合体をそのまま用いてもよいし、また乾燥した水膨潤性架橋重合体を再度水で膨潤させたものを用いることもできる。

(1)の方法においては、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の両方ともが含水ゲルの状態で混合することが好ましい。あるいは、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体は高温で乾燥可能であることから、乾燥負荷の軽減、粒子径の制御のし易さ(粉碎のし易さ)の理由から、乾燥した水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と、含水ゲル状態の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とを混合する形態も好ましい。

(1)の方法において、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体を含水ゲルの状態で混合する場合、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体は混合の後で粉碎することが困難であるため、混合の前に予め粒径を小さくしておくことが望ましく、平均ゲル粒径100～1500ミクロンの含水ゲルとしておくことが好ましく、より好ましくは100～1000ミクロンであり、さらに好ましくは100～500ミクロンである。平均ゲル粒径が100ミクロン未満の場合、混合の際に過度の力がかかり、混合前の粒子径状を維持することができず、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の有する有効官能基数が減少し、優れた脱塩効果を発揮することが困難になる。また、両水膨潤性架橋重合体が膨潤規制を起こし、塩水吸収倍率が低くなる。

(1)の方法において、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体を乾燥した状態、すなわち含水率1～20重量%で混合する場合、その平均粒子径が300ミクロン以上であることが好ましく、より好ましくは300～1000ミクロンである。平均粒子径が300ミクロン未満の場合、混合の際に過度の力がかかり、混合前の粒子径状を維持することができず、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の有する有効官能基数が減少し、優れた脱塩効果を発揮することが困難になる。また、両水膨潤性架橋重合体が膨潤規制を起こし、塩水吸収倍率が低くなる。

(1)の方法においても混合の際に水を加えることができ、その場合の水の量は、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の架橋密度にもよるが、水膨潤性架橋重合体100重量部に対し、10～1000重量部の範囲が好ましい。より好ましくは50～1000重量部の範囲である。

水の量が１０００重量部よりも多い場合には水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の含水ゲル状態での強度が低下し、架橋構造が破壊され、加圧下における塩水吸収速度および加圧下の塩水吸収倍率ならびに加圧下の吸収倍率が低下することがあるので好ましくない。一方、１０重量部よりも少ない場合には混合が不均一となることがあるので好ましくない。

（２）の方法においては、加える水の量は、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の固形分の５重量%以上であることが好ましく、より好ましくは１０重量%以上、より好ましくは１５重量%以上である。

（２）の方法によると、（１）の方法において含水ゲルに予め含まれている水分量よりも、添加する水分の量は少量ですむという効果が得られる。しかしながら、混合物の物性、機械的衝撃の強さからは（１）の方法の方が好ましい。

（１）および（２）の方法において、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体を乾燥した状態（すなわち含水率２０重量%未満）で混合する場合、次の製造方法によって製造された水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体を用いることが好ましい。すなわち、本発明の第８発明である、カルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも１種の酸基を含有し、その酸基の８０～１００モル%が酸の形で存在する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に水溶液重合し、次いで得られる含水ゲル状重合体をその含水率が１重量%以上２０重量%未満の範囲となるように１００℃以上の温度で加熱処理し、必要に応じて粉碎する工程を含む、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の製造方法である。本発明の第８発明において最も重要なのは含水率が１重量%以上であることである。水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の含水率が１重量%以上であると、塩基性物質（水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体など）と混合した場合に、非常に高い吸収倍率や塩水吸収倍率を示す。これに対し、含水率が１重量%未満となると塗端に、塩基性物質と混合した場合の吸収倍率や塩水吸収倍率が低下するものであり、含水率１重量%を境として不連続な変化が見られるのである。次に重要なのは、加熱処理の温度が１００℃以上であることである。加熱処理温度が１００℃未満では非効率的で工業的实施には適さない。その他の諸点については、前述したとおりである。

水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の部分的な中和・一体化は、それぞれの架橋構造を破壊することなく弾性率を

低下させない範囲で混合されることが好ましい。水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体がそれぞれ1～1000ミクロンの範囲の粒子の状態で部分的な中和・一体化がなされるように混合されることがより好ましい。混合一体化後に、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体のそれぞれの粒子形状が1ミクロンよりも小さくなりすぎた場合や1000ミクロンよりも大きすぎる場合には乾燥後の粉碎収率が低下すると共に塩水吸収速度が低下することがあるので注意を要する。

本発明の第3発明および第4発明の水膨潤性架橋重合体組成物を得る際、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とを均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えた混合機を使用することが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュー型押出機、逆戻り防止部材を内部に（好ましくはミートチョッパーケーシング内にらせん状に）備えたミートチョッパー、万能混合機等が好適である。尚、両者を混合する際に予め両者をスピードカッター、クラッシュミキサー、スクリュー型押出機等の細断混合機中で微粒子状に細断混合しておくことが本発明では好ましい。

このようにして得られた本発明の第3発明および第4発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、好ましくは乾燥され、粉碎されて所望の粒度の粒子状の水膨潤性架橋重合体組成物とすることができる。

乾燥方法は、0℃～150℃、好ましくは100℃未満で行われ、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。上記の乾燥機としては、例えば、減圧乾燥機、凍結乾燥機、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機、加熱ロール型乾燥機等が挙げられる。

また、粉碎方法についても特に限定はなく、ハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、ロール式粉碎機、ジェット気流式粉碎機など通常の装置が使用できるが、特に両水膨潤性架橋重合体の結合を壊しにくいロール式粉碎機を用いることが好ましい。

本発明の第3発明および第4発明の水膨潤性架橋重合体組成物では、組成物の含水率が5～25重量%であることが好ましく、より好ましくは5～20重量%であ

る。組成物の含水率が5重量%以上と高い場合、本発明の第3発明における一体化や、本発明の第4発明における部分的な中和による結合の保持力がよく、結果として高い塩水吸収速度や高い加圧下吸収倍率を示す。含水率が5重量%未満の場合結合の保持力が弱くなり結合部分が破壊し易くなる。含水率が25重量%を超えるような場合には、粒子全体が固まり易くなり取り扱いが困難になる上、加圧下の吸水倍率が低くなるため好ましくない。

このようにして得られる本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とが部分的に中和もしくは一体化されているのでイオンの交換スピードが速く、脱塩効率も良くなるため、従来の混合物に比べて加圧下において著しく速い塩水吸収速度を有する。また優れた加圧下の吸収倍率を示す。

特に、本発明の第1発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含み、3.5 g/cm²荷重下での10時間の塩水吸収倍率が少なくとも50 g/gであり、3.5 g/cm²荷重下においてその10時間の塩水吸収倍率の60%を5分未満で吸収することを特徴とするものである。3.5 g/cm²荷重下での10時間の塩水吸収倍率は、好ましくは55 g/g以上、より好ましくは60 g/g以上である。更に本発明の第2発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含み、21 g/cm²荷重下での10時間の塩水吸収倍率が少なくとも40 g/gであり、21 g/cm²荷重下においてその10時間の塩水吸収倍率の60%を5分未満で吸収することをも特徴とするものである。21 g/cm²荷重下での10時間の塩水吸収倍率は、好ましくは45 g/g以上、より好ましくは50 g/g以上である。従って、従来知られているアルカリ金属塩で中和され表面近傍が2次架橋処理された吸水性ポリマーと同等以上の吸収速度を有し、且つ加圧下の吸収倍率が飛躍的に向上した水膨潤性架橋重合体組成物を本発明は提供するものである。

さらにまた本発明の第5発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含み、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体がポリアクリル酸架橋体であり、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がポリエチレンイミン架橋体および/またはポリアリ

ルアミン架橋体であり、脱塩量が 0.35 g/g 以上であることを特徴とするものである。脱塩量は 0.38 g/g 以上であることがより好ましく、 0.4 g/g 以上であることがさらに好ましい。

また、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体がアクリル酸を主成分とする単量体を重合して得られるポリアクリル酸である場合、含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（ポリアクリル酸）に、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体としての1～3級のアミノ基含有水膨潤性架橋重合体を添加、混合することで、水膨潤性架橋重合体組成物中の残存アクリル酸量を低減することができるという顕著な効果を得ることができる。残存アクリル酸量は 100 ppm 以下、さらには 50 ppm 未満（ND）にまで低減可能である。

また、本発明では、さらに消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性繊維、フィラー、疎水性繊維、肥料等を混合時に添加し、これにより、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物に種々の機能を付与させることもできる。

本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、各種の吸収性物品、特に、薄型化の進む紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸収体に特に好適に用いることができ、長時間使用した場合であっても漏れを著しく低減でき、表面をサラサラの乾いた状態に保つことができる吸収性物品を提供できる。

本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、塩水をすばやく吸収できるので、各種の吸収性物品；紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸水剤、ワイパーの吸水剤などの衛生材料分野；鮮度保持剤、肉類・魚介類のドリップ吸収剤などの食品分野；植物や土壌の保水剤、法面緑化用保水剤などの農園芸分野；塗料添加剤、結露防止剤などの建材分野；光ケーブル用止水剤、海底ケーブル用止水剤などの通信分野；印刷フィルムの表面コート剤などの情報分野；含水性凝固剤などの産業用分野；使い捨てカイロ、塩化カルシウムを主剤とした乾燥剤などの家庭用品分野；土木用シーリング剤、コンクリート混和剤などの土木分野など広範囲の分野に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（6）、本発明の水膨潤性架橋重合

体組成物（７）、比較水膨潤性架橋重合体組成物（２）の塩水吸収倍率を時間ごとにプロットしたグラフである。

図２は、実施例５４の結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、水膨潤性架橋重合体組成物の加圧下の吸収倍率、 3.5 g/cm^2 荷重下での塩水吸収倍率、 21 g/cm^2 荷重下での塩水吸収倍率、塩水吸収倍率 (50 g/cm^2 荷重下での塩水吸収倍率、)、含水率、脱塩量、水膨潤性架橋重合体の純水での膨潤倍率および1%水分散液のpH、塩水吸収速度、粒子状含水ゲル状水膨潤性架橋重合体の平均ゲル粒径、水膨潤性架橋重合体中の可溶性成分量、水膨潤性架橋重合体組成物の残存アクリル酸量は、以下の方法で測定した。また、以下において、単に「部」、「%」とあるのは特にことわりがない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。

(a) 加圧下の吸収倍率

ステンレス400メッシュの金網（目の大きさ $38 \mu\text{m}$ ）を底に融着させた内径60mmのプラスチックの支持円筒の底の網上に、水膨潤性架橋重合体組成物0.9gを均一に散布し、その上に水膨潤性架橋重合体組成物に対して、 50 g/cm^2 の荷重を均一に加えることができるように調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面との間に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定した（Wa1）。

150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に直径90mmの濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。吸水性ポリマーが飽和吸水状態になった後（約20時間後）測定装置一式を持ち上げ、その重量を再測定する（Wb1）。Wb1よりWa1を差し引いた値を水膨潤性架橋重合体組成物の重量（0.9g）で除して加圧下の吸収倍率（g/g）を求めた。

なお本明細書において、単に「加圧下の吸収倍率」という場合には、上記測定方法にしたがって飽和吸水状態になるまで（約20時間後）吸水させた場合の値をさすが、吸水時間を所定時間に設定することで、各時間における加圧下の吸収倍率を測定することができる。

(b) 3.5 g/cm^2 荷重下での塩水吸収倍率

ステンレス 400 メッシュの金網（目の大きさ $38 \mu\text{m}$ ）を底に融着させた内径 60 mm のプラスチックの支持円筒の底の網上に、水膨潤性架橋重合体組成物 0.9 g を均一に散布し、その上に水膨潤性架橋重合体組成物に対して、 $3.5 \text{ g} / \text{cm}^2$ の荷重を均一に加えることができるように調整された、外径が 60 mm よりわずかに小さく支持円筒との壁面との間に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定した（W a 2）。

150 mm のペトリ皿の内側に直径 90 mm のガラスフィルターを置き、塩水（塩化カリウム 2.0 g、硫酸ナトリウム 2.0 g、リン酸二水素アンモニウム 0.85 g、リン酸水素二アンモニウム 0.15 g、塩化カルシウム二水和物 0.25 g、塩化マグネシウム六水和物 0.5 g に溶解のための脱イオン水を加え総重量 1000 g としたもの）をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に直径 90 mm の濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。水膨潤性架橋重合体組成物が 5 分間液を吸収した後、測定装置一式を持ち上げ、その重量を再測定する（W b 2）。W b 2 より W a 2 を差し引いた値を水膨潤性架橋重合体組成物の重量（0.9 g）で除して 5 分後の $3.5 \text{ g} / \text{cm}^2$ 荷重下での塩水吸収倍率（ g / g ）を求めた。上記測定はピストンと荷重が載ったまま行われ、重量測定後、測定装置一式を前記湿った濾紙上に再度のせ、次の所定時間（10 時間後）まで塩水を荷重下で吸収させ、10 時間後にこの操作を繰り返して、塩水吸収倍率をもとめた。10 時間膨潤後の値を $3.5 \text{ g} / \text{cm}^2$ 荷重下での塩水吸収倍率（ g / g ）とし、5 分値と比較した。

（c） $21 \text{ g} / \text{cm}^2$ 荷重下での塩水吸収倍率

ステンレス 400 メッシュの金網（目の大きさ $38 \mu\text{m}$ ）を底に融着させた内径 60 mm のプラスチックの支持円筒の底の網上に、水膨潤性架橋重合体組成物 0.9 g を均一に散布し、その上に水膨潤性架橋重合体組成物に対して、 $21 \text{ g} / \text{cm}^2$ の荷重を均一に加えることができるように調整された、外径が 60 mm よりわずかに小さく支持円筒との壁面との間に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定した（W a

3)。

150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、塩水
(塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.
85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.
25g、塩化マグネシウム六水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総
重量1000gとしたもの)をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加
える。その上に直径90mmの濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の
液を除く。

上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。水膨潤
性架橋重合体組成物が5分間液を吸収した後、測定装置一式を持ち上げ、その重量
を再測定する(Wb3)。Wb3よりWa3を差し引いた値を水膨潤性架橋重合体
組成物の重量(0.9g)で除して5分後の $21\text{g}/\text{cm}^2$ 荷重下での塩水吸収倍率
(g/g)を求めた。上記測定はピストンと荷重が載ったまま行われ、重量測定後、
測定装置一式を前記湿った濾紙上に再度のせ、次の所定時間(10時間後)まで塩
水を荷重下で吸収させ、10時間後にこの操作を繰り返して、塩水吸収倍率をもと
めた。10時間膨潤後の値を $21\text{g}/\text{cm}^2$ 荷重下での塩水吸収倍率(g/g)とし、
5分値と比較した。

(d) 塩水吸収倍率($50\text{g}/\text{cm}^2$ 荷重下での塩水吸収倍率)

ステンレス400メッシュの金網(目の大きさ $38\mu\text{m}$)を底に融着させた内径
60mmのプラスチックの支持円筒の底の網上に、水膨潤性架橋重合体組成物0.
9gを均一に散布し、その上に水膨潤性架橋重合体組成物に対して、 $50\text{g}/\text{cm}^2$
の荷重を均一に加えることができるように調整された、外径が60mmよりわ
ずかに小さく支持円筒との壁面との間に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げら
れないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定した(Wa
4)。

150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、塩水
(塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.
85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.
25g、塩化マグネシウム六水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総
重量1000gとしたもの)をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加

える。その上に直径 9 0 mm の濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。水膨潤性架橋重合体組成物が所定時間液を吸収した後、測定装置一式を持ち上げ、その重量を再測定する (W b 4)。W b 4 より W a 4 を差し引いた値を水膨潤性架橋重合体組成物の重量 (0.9 g) で除して塩水吸収倍率 (g/g) を求めた。上記測定はピストンと荷重が載ったまま行われ、重量測定後、測定装置一式を前記湿った濾紙上に再度のせ、次の所定時間まで塩水を荷重下で吸収させ、この操作を繰り返して、塩水吸収速度を比較した。初期に大きな塩水吸収倍率を示す程、高荷重下における塩水吸収速度が速いことになる。

(e) 含水率

水膨潤性架橋重合体組成物の初期の重量 (W a 5) を予め測定しておき、1 0 5℃の熱風乾燥機中で 3 時間乾燥後の重量 (W b 5) を測定する。W a 5 より W b 5 を差し引いた値を W a 5 で除した値を百分率で表わして、水膨潤性架橋重合体組成物の含水率 (%) とした。

(f) 脱塩量

水膨潤性架橋重合体組成物 1.0 g を 2 0 0 m l のビーカーに取り 1 0 0 g の生理食塩水 (0.9 重量%の塩化ナトリウム水溶液) 中に投入し静かに攪拌膨潤させる。4 時間膨潤後、膨潤ゲルを含んだ液を吸引ろ過し、分取したろ液の量 W 1 (g) とろ液の電気伝導率から求めた塩化ナトリウム濃度 C 1 (重量%) からゲル中に取り込まれた脱塩量 (g/g) を求めた。

$$\text{脱塩量 (g/g)} = 0.9 - W1 \times C1 / 100$$

(g) 水膨潤性架橋重合体の純水での膨潤倍率および 1 % 水分分散液の pH

水膨潤性架橋重合体 0.2 g を不織布製の袋 (6 0 mm × 6 0 mm) に均一に入れ、2 0 g の蒸留水中に浸漬した。6 0 分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 2 5 0 G で 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W 1 (g) を測定した。また、同様の操作を水膨潤性架橋重合体を用いないで行い、そのときの重量 W 0 (g) を測定した。そして、W 1 より W 0 を差し引いた値を水膨潤性架橋重合体の重量 (g) で除して水膨潤性架橋重合体の純水での膨潤倍率 (g/g) を算出した。一方、袋を引き上げた後の残りの蒸留水の pH を pH メーターで計測し、1 % 水分分散

液のpHとした。

(h) 塩水吸収速度

内径58mm、深さ12mmのシャーレ内に水膨潤性架橋重合体組成物1.0gを均一に散布した。その後、該シャーレの中央部に温度22℃に設定された塩水(塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの)20gを一度にかつ静かに注いだ。そして、塩水を注いだ時点から、該塩水が水膨潤性架橋重合体組成物にすべて吸収されたことを目視により確認した時点までの時間を測定し、この時間を塩水吸収速度(秒)とした。

(i) 粒子状含水ゲル状水膨潤性架橋重合体の平均ゲル粒径

サンプリングした粒子状含水ゲル状水膨潤性架橋重合体(固形分 α 重量%)30gを3重量%塩化ナトリウム水溶液1000g中に投入し、スターラーチップを300rpmで回転させ、180分間攪拌して分散液を得た。攪拌終了後、フルイ(目開き4.0mm、2.0mm、1.2mm、0.60mm、0.30mm、0.15mm、0.075mm)に上記分散液を投入した後、フルイを通過したろ過液を再度上から繰り返し注ぎ、含水ゲル状水膨潤性架橋重合体を分級した。分級されたそれぞれのフルイ上の含水ゲル状水膨潤性架橋重合体を十分に水切り後、秤量した。フルイ目開きは、下記の数式に従い含水ゲル状水膨潤性架橋重合体の固形分 α 重量%相当のフルイ目開きR(α)に換算した。対数確率紙に固形分 α 重量%相当の粒子状含水ゲル状水膨潤性架橋重合体の粒度分布をプロットした。そのプロットの積算フルイ上%が50重量%に相当する粒子径をサンプルの平均粒子径とした。

【数1】

$$R(\alpha)(\text{mm}) = \sqrt[3]{30(\text{g}) / w(\text{g})} \times \gamma(\text{mm})$$

R(α) : 固形分 α 重量%の含水ゲル状水膨潤性架橋重合体に積算したときのフルイの目開き(mm)
 w : 分級、水切り後の含水ゲル状水膨潤性架橋重合体の総重量(g)
 γ : 3重量%塩化ナトリウム水溶液中膨張した含水ゲル状水膨潤性架橋重合体が分級されたフルイの目開き(mm)

(j) 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体中の可溶性成分量

固形分として1 gに相当する量の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体のゲル
 (Wa [g]) を、184.3 gの0.9%食塩水(生理食塩水)中に16時間攪
 拌下に膨潤せしめた。16時間後、ろ紙(東洋ろ紙No. 2)を用いて濾過し、得られ
 た濾液をpH滴定することによって、濾液中の可溶性の水中で酸性を示す水膨潤性
 架橋重合体の量(g)を求めた。濾液中の重合体の量を1 gで除して、水中で酸性
 を示す水膨潤性架橋重合体の可溶性成分量(%)とした。

(k) 水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体中の可溶性成分量

固形分として1 gに相当する量の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体のゲル
 (Wa [g]) を0.0001 gまで正確に計って200 gの純水に投入し16時
 間攪拌した後、その混合溶液をろ紙(ADVANTEC社製、No. 2)でろ過し、ろ液を分取
 した。200 mlのビーカーに溶解したアミン成分が1~3 mgに相当する量のろ
 液を採取し(Wb [g])、純水を加えて50 gにし、更にそこに、0.1 N塩酸
 を添加しpHが1~2になるように調整した。その溶液にトルイジンブルーを数滴
 添加した後、1/400 Nポリビニル硫酸カリウム溶液(PVSK, コロイド滴定
 用)を滴下し、溶液の色が青から赤紫になったところを終点(T [ml])とした。
 塩基性水膨潤性架橋重合体の可溶性成分量の計算は以下の式により求めた。

【数2】

水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の可溶性成分量(wt%)

$$= \frac{T \cdot 1 / 400 \cdot F \cdot M \cdot \{200 + W_a(1 - S / 100)\}}{1000 \cdot W_b \cdot W_a \cdot S / 100}$$

F : PVSKの力価
 M : 繰り返しユニットの分子量
 S : ゲル固形分(wt%)

(l) 水膨潤性架橋重合体組成物の残存アクリル酸量

0.5重量部の水膨潤性架橋重合体組成物を1000重量部の純水中に入れて攪

拌し 1 6 時間後の抽出液を液体クロマトグラフィーにより測定した値を仕込んだ水膨潤性架橋重合体組成物に換算した。

(参考例 1)

5 アクリル酸 6 8 . 9 7 部、共重合性架橋剤として N, N' - メチレンビスアクリル
アミド 0 . 7 4 部、および水 2 7 5 . 8 部を混合し、窒素ガスで 6 0 分脱気後、
開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を 2 3 °C の温度に保ちながら
反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に 2 , 2' - アゾビス (2 - アミジノブ
10 ロパン) 二塩酸塩の 1 0 重量%水溶液 2 . 1 部、過酸化水素の 1 0 重量%水溶液 0 .
7 部と L - アスコルビン酸の 1 重量%水溶液 1 . 7 部をそれぞれ添加したところ 4 .
5 分後に重合が開始し、2 1 分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピー
クに達した 3 0 分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、水中で酸性を
示す水膨潤性架橋重合体 (1) とした。水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (1)
は可溶性成分量が 2 . 5 % であり、その固形分に対し 9 . 4 g / g の純水を吸収し
膨潤した。またその 1 % 水分散液の pH は 4 . 9 8 であった。

15 (参考例 2)

アクリル酸 6 9 . 6 3 部、共重合性架橋剤として N, N' - メチレンビスアクリ
ルアミド 0 . 0 7 4 部、および水 2 7 5 . 8 部を混合し、窒素ガスで 6 0 分脱気後、
開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を 2 1 °C の温度に保ちながら
反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に 2 , 2' - アゾビス (2 - アミジノブ
20 ロパン) 二塩酸塩の 1 0 重量%水溶液 2 . 1 部、過酸化水素の 1 0 重量%水溶液 0 .
7 部と L - アスコルビン酸の 1 重量%水溶液 1 . 7 部をそれぞれ添加したところ 3
分後に重合が開始し、3 2 分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピー
クに達した 3 0 分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、水中で酸性を示
す水膨潤性架橋重合体 (2) とした。水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (2)
25 は可溶性成分量が 8 . 5 % であり、その固形分に対し 2 8 . 6 g / g の純水を吸収
し膨潤した。またその 1 % 水分散液の pH は 5 . 0 4 であった。

(参考例 3)

アクリル酸 6 9 . 3 3 部、共重合性架橋剤として N, N' - メチレンビスアクリ
ルアミド 0 . 3 7 部、および水 2 7 5 . 8 部を混合し、窒素ガスで 6 0 分脱気後、
30 開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を 2 1 °C の温度に保ちながら

反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2, 2'-アソビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液2.1部、過酸化水素の10重量%水溶液0.7部とL-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.7部をそれぞれ添加したところ3分後に重合が開始し、32分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(3)とした。水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(3)は可溶性成分量が2.7%であり、その固形分に対し12.3g/gの純水を吸収し膨潤した。またその1%水分分散液のpHは5.07であった。

(参考例4)

滴下ロート、攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた20Lのステンレス釜に、無機粒子(商品名:アエロジルR972、日本アエロジル社製)100gを含むシクロヘキサン溶液10Lを仕込み、室温下に攪拌を行った。次に予め0℃に冷却した30%のポリエチレンイミン(商品名:エボミンP-1000、株式会社日本触媒製)5636gおよび純水4000gからなるポリエチレンイミン水溶液に、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製)の50%水溶液363gを攪拌しながら加えて、架橋剤および親水性高分子化合物を含む水溶液を調整し、ついでこの溶液を室温下にシクロヘキサン溶液に攪拌しながら加えた。攪拌下、徐々に系の温度を65℃にまで昇温し、65℃で3時間反応を行った。その後系温度を室温にまで冷却し、生成した含水球状ゲルを吸引ろ過し、得られた含水球状ゲルを60℃で48時間減圧乾燥して、含水率15%のサラサラのアミノ基含有の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(1)を得た。水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(1)は、平均粒子径が420ミクロン、可溶性成分量が7%で、その固形分に対し9.3g/gの純水を吸収し膨潤した。またその1%水分分散液のpHは9.77であった。

(実施例1)

参考例1で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(1)100部と参考例4で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(1)12.1部をニオーダー中で攪拌下に、混合時の面圧力が1kg/cm²未満となる条件下に混合し、両者の混合一体化物を得た。混合物を60℃の減圧乾燥機中で乾燥し、更に乾燥物100部にシリカ微粒子(商品名:アエロジル200、日本アエロジル社製)0.

5部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(1)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(1)の加圧下の吸収倍率は25.4g/gであった。

(実施例2)

実施例1の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(1)の代わりに、参考例2で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(2)を用いた以外は実施例1と同様にして、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(2)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(2)の加圧下の吸収倍率は32.1g/gであった。

(実施例3)

実施例1の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(1)の代わりに、参考例3で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(3)を用いた以外は実施例1と同様にして、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(3)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(3)の加圧下の吸収倍率は30.0g/gであった。

(実施例4)

参考例1で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(1)100部と参考例4で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(1)9.2部をニーダー中で攪拌下に混合し、両者の混合一体化物を得た。混合物を60℃の熱風乾燥機中で乾燥し、更に乾燥物100部にシリカ微粒子(商品名:アエロジル200、日本アエロジル社製)0.5部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水

中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（４）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（４）の加圧下の吸収倍率は 25.2 g/g であった。

（実施例５）

参考例１で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（１）１００部と参考例４で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（１）１２部をニーダー中で攪拌下に混合し、両者の混合一体化物を得た。混合物を 60°C の熱風乾燥機中で乾燥した後、卓上粉砕機で粉砕した。粉砕物を目開き $850 \mu\text{m}$ の金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（５）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（５）の加圧下の吸収倍率は 27.5 g/g であった。

（比較例１）

参考例１で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（１）１００部と炭酸ナトリウム粉末（試薬特級）２２部をニーダー中で攪拌下に混合し、更に水１００部を加え混合を続けて両者の混合物を得た。混合物を３日間室温放置し、 160°C の熱風乾燥機中で乾燥した後、卓上粉砕機で粉砕した。粉砕物を目開き $850 \mu\text{m}$ の金網を通過せしめ、通過物を分取して比較水膨潤性架橋重合体組成物（１）を得た。比較水膨潤性架橋重合体組成物（１）の加圧下の吸収倍率は 9.6 g/g であった。

（参考例５）

アクリル酸 69.11 部、共重合性架橋剤として N 、 N' -メチレンビスアクリルアミド 0.59 部、および水 275.8 部を混合し、窒素ガスで 60 分脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を 23°C の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に 2 、 $2'$ -アゾビス（ 2 -アミジノプロパン）二塩酸塩の 10 重量％水溶液 2.1 部、過酸化水素の 10 重量％水溶液 0.7 部とＬ-アスコルビン酸の 1 重量％水溶液 1.7 部をそれぞれ添加したところ 6 分後に重合が開始し、 32 分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピーク

に達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、含水ゲル状の水
中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(4)を得た。水中で酸性を示す水膨潤性架橋
重合体(4)は可溶性成分量が2.7%であり、その固形分に対し10.2g/g
の純水を吸収し膨潤した。またその1%水分散液のpHは5.00であった。

(参考例6)

アクリル酸69.26部、共重合性架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリ
ルアミド0.44部、および水275.8部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、
開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23℃の温度に保ちながら
反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2, 2'-アゾビス(2-アミジノプ
ロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液2.1部、過酸化水素の10重量%水溶液0.
7部とL-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.7部をそれぞれ添加したところ3
分後に重合が開始し、25分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピーク
に達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、含水ゲル状の水
中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(5)を得た。水中で酸性を示す水膨潤性架橋
重合体(5)は可溶性成分量が2.7%であり、その固形分に対し11.8g/g
の純水を吸収し膨潤した。またその1%水分散液のpHは4.91であった。

(参考例7)

滴下ロート、攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた20Lのステンレス釜に、
無機粒子(商品名:アエロジルR972、日本アエロジル社製)100gを含むシ
クロヘキサン溶液10Lを仕込み、室温下に攪拌を行った。次に予め0℃に冷却し
た30%のポリエチレンジオキサン(商品名:エポミンP-1000、株式会社日本触
媒製)5636gおよび純水4000gからなるポリエチレンジオキサン水溶液に、架
橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX8
10、ナガセ化成工業株式会社製)の50%水溶液363gを攪拌しながら加えて、
架橋剤および親水性高分子化合物を含む水溶液を調整し、ついでこの溶液を室温下
にシクロヘキサン溶液に攪拌しながら加えた。攪拌下、徐々に系の温度を65℃に
まで昇温し、65℃で3時間反応を行った。その後系温度を室温にまで冷却し、生
成した含水球状ゲルを吸引ろ過した。次いでこの含水球状ゲルを更に多量の純水中
に24時間浸漬した後ろ過し、得られた含水球状ゲルを60℃で60時間減圧乾燥
することにより、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(2)を得た。水中で塩

基性を示す水膨潤性架橋重合体(2)は、可溶性成分量が0.3%、平均粒子径が450ミクロン、含水率が12%で、その固形分に対し10.1g/gの純水を吸収し膨潤した。またその1%水分分散液のpHは10.11であった。

(参考例8)

アクリル酸68.97部、共重合性架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.74部、および水275.8部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液2.1部、過酸化水素の10重量%水溶液0.7部とL-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.7部をそれぞれ添加したところ4.5分後に重合が開始し、21分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、60℃で24時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(6)を得た。水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(6)は9.3g/gの純水を吸収し膨潤した。またその1%水分分散液のpHは4.99であった。

(参考例9)

ポリアリルアミンの10%水溶液(商品名:PAA-10C、日東紡績株式会社製)20部に架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製)を0.5部混合し、密閉容器中で50℃で24時間加熱し、ポリアリルアミン架橋体を得た。得られたポリアリルアミン架橋体をミキサー中で細断し、多量の純水中に24時間浸漬した後ろ過して、含水ゲル状の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(3)を得た。水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(3)はその固形分に対し10.2g/gの純水を吸収し膨潤した。また可溶性成分量は0.2%で、その1%水分分散液のpHは8.44であった。

(参考例10)

ポリアリルアミンの10%水溶液(商品名:PAA-10C、日東紡績株式会社製)20部に架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製)を0.5部混合し、密閉容器で

で60℃で3時間加熱し、含水ゲル状のポリアリルアミン架橋体を得た。得られた含水ゲル状のポリアリルアミン架橋体を含水ゲル状の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(4)とした。水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(4)

はその固形分に対し10.0g/gの純水を吸収し膨潤した。またその1%水分散液のpHは8.50であり、可溶性成分量は3.2%であった。

(実施例6)

参考例1で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(1)100部と参考例7で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(2)20部をミキサー中で細断しながら混合し、さらに混合物をミートチョッパー(逆戻り防止部材をミートチョッパーケーシング内にらせん状に備えたミートチョッパーである。以下の実施例で用いているミートチョッパーは全て同様に、逆戻り防止部材をミートチョッパーケーシング内にらせん状に備えたミートチョッパーである。)を通過せしめて混合一体化物を得た。このときの面圧力は1kg/cm²であった。混合物を60℃の減圧乾燥機中で乾燥し、更に乾燥物100部にシリカ微粒子(商品名:アエロジル200、日本アエロジル社製)0.5部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(6)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(6)は、液を吸収し始めてから10分後に23.9g/g、60分後に34.2g/gの塩水吸収倍率を示した。

(比較例2)

参考例8で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(6)100部と参考例7で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(2)100部とをドライブレンドして比較水膨潤性架橋重合体組成物(2)を得た。比較水膨潤性架橋重合体組成物(2)は、液を吸収し始めてから10分後に10.9g/g、60分後に25.4g/gの塩水吸収倍率を示した。この結果から明らかなように、同じ組成・同じ割合の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体からなる水膨潤性架橋重合体組成物であっても、両者が一体

化されていない水膨潤性架橋重合体組成物では十分な塩水吸収速度を示さない。

(比較例 3)

WO 98/24832 号公報のサンプル 14 の合成方法に準じて水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体を合成した。参考例 8 で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (6) 100 部と上記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体 100 部とをドライブレンドして比較水膨潤性架橋重合体組成物 (3) を得た。比較水膨潤性架橋重合体組成物 (3) は液を吸収し始めてから 10 分後に 3.7 g/g、60 分後に 9.1 g/g、6 時間後であってもわずか 17.1 g/g の塩水吸収倍率 (50 g/cm² 荷重下) しか示さなかった。

(実施例 7)

参考例 5 で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (4) 100 部と参考例 7 で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体 (2) 20 部をミキサー中で細断しながら混合し、さらに混合物を混合時の面圧力が 1.5 kg/cm² となるようにミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。混合物を 60℃ の減圧乾燥機中で乾燥し、更に乾燥物 100 部にシリカ微粒子 (商品名: アエロジル 200、日本アエロジル社製) 0.5 部を混合した後、卓上粉砕機で粉砕した。粉砕物を分級し、目開き 500 ミクロン ~ 150 ミクロンの金網間のものを分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (7) を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (7) は、液を吸収し始めてから 10 分後に 19.0 g/g、60 分後に 31.4 g/g の塩水吸収倍率を示した。図 1 に本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (6)、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (7)、比較水膨潤性架橋重合体組成物 (2) の塩水吸収速度を比較した結果を示した。

(実施例 8)

参考例 6 で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (5) 100 部と参考例 7 で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体 (2) 20 部、純水 160 部をミキサー中で細断しながら混合し、さらに混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。混合物を 60℃ の減圧乾燥機中で乾燥し、

更に乾燥物 100 部にシリカ微粒子（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル社製）0.5 部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き 500 ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（8）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（8）は、液を吸収し始めてから 10 分後に 26.6 g/g、60 分後に 32.0 g/g の塩水吸収倍率を示した。

（実施例 9）

参考例 1 で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（1）100 部と参考例 7 で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（2）20 部をミキサー中で細断しながら混合し、さらに混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。混合物を 60℃の減圧乾燥機中で乾燥し、更に乾燥物 100 部にシリカ微粒子（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル社製）0.5 部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き 500 ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（9）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（9）は、液を吸収し始めてから 10 分後に 26.2 g/g、60 分後に 31.7 g/g の塩水吸収倍率を示した。

（実施例 10）

参考例 5 で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（4）100 部に対し、参考例 9 で得られた含水ゲル状の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（3）145 部を加え、ミキサー中で細断しながら混合し、さらに混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。混合物を 60℃の減圧乾燥機中で乾燥し、更に乾燥物 100 部にシリカ微粒子（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル社製）0.5 部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を分級し、目開き 850 ミクロンの金網通過物せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化さ

れてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（10）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（10）は、液を吸収し始めてから10分後に27.5g/g、60分後に40.4g/gの塩水吸収倍率を示した。

（実施例11）

参考例1で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（1）100部と参考例7で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（2）20部をニーダー中で碎きながら混合し、さらに混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。混合物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥し、更に乾燥物100部にシリカ微粒子（商品名：アエロジル200、日本アエロジル社製）0.5部を混合した後、卓上粉碎机で粉碎した。粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（11）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（11）は、その含水率が8.4%であり、10時間後の3.5g/cm²荷重下での塩水吸収倍率が54.1g/gであり、3.5g/cm²荷重下における5分後の塩水吸収倍率は37.9g/gであった。また本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（11）は10時間後の21g/cm²荷重下での塩水吸収倍率が46.5g/gであり、21g/cm²荷重下における5分後の塩水吸収倍率は29.0g/gであった。更に本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（11）は1時間後の塩水吸収倍率（50g/cm²荷重下）が34.2g/gで4時間後の塩水吸収倍率が40.0g/gであった。

（実施例12）

参考例5で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（4）100部に対し、参考例10で得られた含水ゲル状の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（4）145部を加え、ニーダー中で碎きながら混合し、さらに混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。混合物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥した後、卓上粉碎机で粉碎した。粉碎物を分級し、目開き850ミクロンの金網通過物せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架

橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（１２）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（１２）は、その含水率が７．５％であり、１０時間後の３．５ｇ／ｃｍ^２荷重下での塩水吸収倍率が６０．７ｇ／ｇであり、３．５ｇ／ｃｍ^２荷重下における５分後の塩水吸収倍率は４０．７ｇ／ｇであった。また本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（１２）は１０時間後の２１ｇ／ｃｍ^２荷重下での塩水吸収倍率が５４．３ｇ／ｇであり、２１ｇ／ｃｍ^２荷重下における５分後の塩水吸収倍率は３５．２ｇ／ｇであった。更に本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（１２）は１時間後の塩水吸収倍率（５０ｇ／ｃｍ^２荷重下）が４４．５ｇ／ｇで４時間後の塩水吸収倍率が５０．０ｇ／ｇであった。このものの脱塩量は０．４３ｇ／ｇであった。

（参考例１１）

参考例５で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（４）を孔径９．５ｍｍのプレートを取付けたミートチョッパーにより切断し平均ゲル粒径１０００ミクロンの酸性粒状ゲル（１）とした。

（参考例１２）

参考例５で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（４）を孔径６．０ｍｍのプレートを取付けたミートチョッパーにより切断し平均ゲル粒径６５０ミクロンの酸性粒状ゲル（２）とした。

（参考例１３）

参考例５で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（４）を孔径４．５ｍｍのプレートを取付けたミートチョッパーにより切断し平均ゲル粒径３４０ミクロンの酸性粒状ゲル（３）とした。

（参考例１４）

参考例１０で得られた含水ゲル状の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（４）を孔径４．５ｍｍのプレートを取付けたミートチョッパーにより切断し平均粒子径が２００ミクロンの塩基性粒状ゲル（１）とした。

（実施例１３）

参考例１１で得られた水中で酸性を示す酸性粒状ゲル（１）１００部に対し、参

考例 1 4 で得られた水中で塩基性を示す塩基性粒状ゲル (1) 1 4 5 部をニーダー
中で混合し、さらに混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。
混合物を 6 0 °C の熱風乾燥機で 1 時間乾燥させた後孔径 2 mm のスクリーンを取付
けた卓上用粉碎機で粉碎し、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸
性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架
橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、
本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (1 3) を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体
組成物 (1 3) の 1 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m ² 荷重下) が 4 1 . 3 g /
g で 4 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m ² 荷重下) が 4 6 . 3 g / g であった。

(実施例 1 4)

実施例 1 3 において、水中で酸性を示す酸性粒状ゲルを参考例 1 2 で得られた酸
性粒状ゲル (2) に変更する以外は同様の操作を行い、水中で塩基性を示す水膨潤
性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中
で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋
重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (1 4) を得た。本
発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (1 4) の 1 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g /
c m ² 荷重下) が 4 3 . 3 g / g で 4 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m ² 荷重下)
が 4 8 . 5 g / g であった。

(実施例 1 5)

実施例 1 3 において、水中で酸性を示す酸性粒状ゲルを参考例 1 3 で得られた酸
性粒状ゲル (3) に変更する以外は同様の操作を行い、水中で塩基性を示す水膨潤
性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中
で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋
重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (1 5) を得た。本
発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (1 5) の 1 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g /
c m ² 荷重下) が 4 0 . 8 g / g で 4 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m ² 荷重下)
が 4 9 . 6 g / g であった。

(実施例 1 6)

参考例 1 1 で得られた水中で酸性を示す酸性粒状ゲル (1) 1 0 0 部に対し、参
考例 1 4 で得られた水中で塩基性を示す塩基性粒状ゲル (1) 1 4 5 部をニーダー

中で混合し、さらに混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。混合物を60℃の熱風乾燥機で1時間乾燥させた後孔径2mmのスクリーンを取付けた卓上両用粉碎機を2回通すことにより粉碎し、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(16)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(16)の1時間後の塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)が43.5g/gで4時間後の塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)が48.3g/gであった。

(実施例17)

実施例16において、水中で酸性を示す酸性粒状ゲルを参考例12で得られた酸性粒状ゲル(2)に変更する以外は同様の操作を行い、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(17)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(17)の1時間後の塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)が44.9g/gで4時間後の塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)が49.5g/gであった。

(実施例18)

実施例16において、水中で酸性を示す酸性粒状ゲルを参考例13で得られた酸性粒状ゲル(3)に変更する以外は同様の操作を行い、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(18)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(18)の1時間後の塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)が39.3g/gで4時間後の塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)が51.1g/gであった。

(実施例19)

実施例16の水膨潤性架橋重合体組成物(16)を850ミクロンのふるいを用いて分級したところ850ミクロンのふるいの通過率は91.5重量%であった。

850ミクロンのふるいの通過物を本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（19）とした。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（19）は、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなるものであった。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（19）の1時間後の塩水吸収倍率（50 g / cm² 荷重下）を測定したところ42.8 g / gであり、また4時間後の塩水吸収倍率（50 g / cm² 荷重下）が48.4 g / gであった。

（実施例20）

実施例17の水膨潤性架橋重合体組成物（17）を850ミクロンのふるいを用いて分級したところ850ミクロンのふるいの通過率は92.9重量%であった。850ミクロンのふるいの通過物を本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（20）とした。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（20）は、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなるものであった。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（20）の1時間後の塩水吸収倍率（50 g / cm² 荷重下）を測定したところ43.5 g / gであり、また4時間後の塩水吸収倍率（50 g / cm² 荷重下）が47.8 g / gであった。

（実施例21）

実施例18の水膨潤性架橋重合体組成物（18）を850ミクロンのふるいを用いて分級したところ850ミクロンのふるいの通過率は95.4重量%であった。850ミクロンのふるいの通過物を本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（21）とした。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（21）は、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなるものであった。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（21）の1時間後の塩水吸収倍率（50 g / cm² 荷重下）を測定したところ39.2 g / gであり、また4時間後の塩水吸収倍率（50 g / cm² 荷重下）が49.7 g / gであった。

(実施例 2 2)

参考例 1 3 で得られた水中で酸性を示す酸性粒状ゲル (3) 1 0 0 部に対し、参考例 1 4 で得られた水中で塩基性を示す塩基性粒状ゲル (1) 1 4 5 部をニーダー
5 混合物をミートチョッパーを通過せしめて混合一体化物を得た。
混合物を 6 0 °C の熱風乾燥機で 1 時間乾燥させた後ロール間隔 0 . 3 mm に設定した
ロールミル粉碎機で粉碎し、さらに 8 5 0 ミクロンの金網を通過させて、水中で
塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体
化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性
を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物
10 (2 2) を得た。8 5 0 ミクロンのふるい通過率は 9 6 . 8 重量% であった。本発
明の水膨潤性架橋重合体組成物 (2 2) の 1 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m ²
荷重下) は 4 1 . 7 g / g で 4 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m ² 荷重下) が 5
2 . 5 g / g であり、塩水吸収速度は 3 4 秒、1 0 時間後の 3 . 5 g / c m ² 荷重下
での塩水吸収倍率が 6 1 . 2 g / g であり、5 分後の 3 . 5 g / c m ² 荷重下での塩
15 水吸収倍率が 3 9 . 1 g / g であった。また 1 0 時間後の 2 1 g / c m ² 荷重下での
塩水吸収倍率が 5 4 . 7 g / g であり、5 分後の 2 1 g / c m ² 荷重下での塩水吸収
倍率が 3 3 . 0 g / g であった。

(実施例 2 3)

実施例 2 2 において、水中で酸性を示す酸性粒状ゲルを参考例 1 1 で得られた酸
20 性粒状ゲル (1) に変更する以外は同様の操作を行い、水中で塩基性を示す水膨潤
性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中
で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋
重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (2 3) を得た。本
発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (2 3) の 1 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g /
25 c m ² 荷重下) は 4 4 . 2 g / g で 4 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m ² 荷重下)
が 4 9 . 0 g / g であり、塩水吸収速度は 5 0 秒、1 0 時間後の 3 . 5 g / c m ² 荷
重下での塩水吸収倍率が 6 0 . 5 g / g であり、5 分後の 3 . 5 g / c m ² 荷重下
での塩水吸収倍率が 3 3 . 2 g / g であった。また 1 0 時間後の 2 1 g / c m ² 荷重下
での塩水吸収倍率が 5 3 . 9 g / g であり、5 分後の 2 1 g / c m ² 荷重下での塩水
30 吸収倍率が 2 8 . 4 g / g であった。

(実施例 2 4)

参考例 1 3 で得られた水中で酸性を示す酸性粒状ゲル (3) 1 0 0 部に対し、参考例 1 4 で得られた水中で塩基性を示す塩基性粒状ゲル (1) 1 4 5 部をニーダー
5 混合物を 6 0℃の熱風乾燥機で 1 時間乾燥させた後ロール間隔 0. 2 mm に設定した
ロールミル粉砕機で粉砕し、さらに 8 5 0 ミクロンの金網を通過させて、水中で
塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体
化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性
を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物
10 (2 4) を得た。8 5 0 ミクロンのふるい通過率は 9 6. 0 重量% であった。本発
明の水膨潤性架橋重合体組成物 (2 4) の 1 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m²
荷重下) は 4 6. 8 g / g で 4 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m² 荷重下) が 5
1. 7 g / g であり、塩水吸収速度は 3 0 秒、1 0 時間後の 3. 5 g / c m² 荷重下
での塩水吸収倍率が 6 0. 5 g / g であり、5 分後の 3. 5 g / c m² 荷重下での塩
15 水吸収倍率が 4 0. 3 g / g であった。また 1 0 時間後の 2 1 g / c m² 荷重下での
塩水吸収倍率が 5 5. 4 g / g であり、5 分後の 2 1 g / c m² 荷重下での塩水吸収
倍率が 3 5. 2 g / g であった。

(実施例 2 5)

実施例 2 4 において、水中で酸性を示す酸性粒状ゲルを参考例 1 1 で得られた酸
20 性粒状ゲル (1) に変更する以外は同様の操作を行い、水中で塩基性を示す水膨潤
性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中
で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋
重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (2 5) を得た。本
発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (2 5) の 1 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g /
25 c m² 荷重下) は 4 3. 4 g / g で 4 時間後の塩水吸収倍率 (5 0 g / c m² 荷重下)
が 4 9. 9 g / g であり、塩水吸収速度は 4 5 秒、1 0 時間後の 3. 5 g / c m² 荷
重下での塩水吸収倍率が 5 9. 2 g / g であり、5 分後の 3. 5 g / c m² 荷重下での
塩水吸収倍率が 3 3. 2 g / g であった。また 1 0 時間後の 2 1 g / c m² 荷重下
での塩水吸収倍率が 5 3. 2 g / g であり、5 分後の 2 1 g / c m² 荷重下での塩水
30 吸収倍率が 2 9. 3 g / g であった。

(実施例 26)

参考例 8 で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (6) 50 部と、参考例 7 で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体 (2) 50 部とを 200 ml のカップに取り、脱イオン水 5 部を徐々に滴下しながら混合を行った。該混合物を 80℃、30 分間乾燥させて、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和される、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (26) を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (26) の 60 分の塩水吸収倍率を測定した結果 28.1 g/g であった。

(実施例 27)

参考例 8 で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (6) 50 部と、参考例 7 で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体 (2) 50 部とを 200 ml のカップに取り、脱イオン水 10 部を徐々に滴下しながら混合を行った。該混合物を 80℃、30 分間乾燥させて、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和される、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (27) を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物 (27) の 60 分の塩水吸収倍率を測定した結果 28.4 g/g であった。

(参考例 15)

内部を攪拌できるように攪拌機を設置した 5 L のビーカーに 30% のポリエチレンイミン (商品名: エボミン P-1000、(株) 日本触媒製) 2500 g を入れた。つぎに架橋剤としての N, N'-メチレンビスアクリルアミド (日東化学工業 (株) 製) 75 g を純水 400 g とメタノール 400 g とからなる混合溶媒に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら加えた。そして 1 分間、溶液が均一になるように攪拌した。その後容器を密封し 60℃ の恒温槽に入れ、反応を行った。3 時間後、系温度を室温にまで冷却し、生成した塊状ゲルをミートチョッパー (ロストル 3.1 mm) で粉碎し、平均粒子径 170 ミクロンの塩基性粒状ゲル (2) を得た。塩基性粒状ゲル (2) の固形分は 26.5% であり、可溶性成分量は 3.5% であった。

(参考例 16)

内部を撹拌できるように撹拌機を設置した 5 L のビーカーに 30% のポリエチレンイミン（商品名：エボミン P-1000、（株）日本触媒製）2500 g を入れた。つぎに架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコール EX-810、ナガセ化成工業（株）製）75 g を水 725 g に溶解した架橋剤溶液を撹拌しながら加えた。そして 1 分間、溶液が均一になるように撹拌した。その後容器を密封し 60℃ の恒温槽に入れ、反応を行った。3 時間後、系温度を室温にまで冷却し、生成した塊状ゲルをミートチョッパー（ロストル 3.1 mm）で粉碎し、平均粒子径 180 ミクロンの塩基性粒状ゲル（3）を得た。塩基性粒状ゲル（3）の固形分は 26.5% であり、可溶性成分量は 6.3% であった。

(参考例 17)

アクリル酸 70.00 部、共重合性架橋剤として N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.60 部、および水 274.84 部を混合し、窒素ガスで 60 分脱気後、閉鎖可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を 23℃ の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで撹拌下に 2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の 10 重量% 水溶液 2.12 部、過酸化水素の 10 重量% 水溶液 0.7 部と L-アスコルビン酸の 1 重量% 水溶液 1.75 部をそれぞれ添加したところ 3 分後に重合が開始し、25 分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した 30 分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチョッパーを通過せしめ、細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。このものを 150℃ の熱風乾燥機中で 1 時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目開き 850 ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（7）を得た。水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（7）は、純水の膨潤倍率が 11.9 g/g であり、含水率が 2.0 重量% であり、可溶性成分量が 2.7% で、850~500 ミクロンの粒子を 36.3 重量%、500~300 ミクロンの粒子を 42.5 重量%、300~150 ミクロンの粒子を 20.3 重量%、150 ミクロン以下の粒子を 0.9 重量% 含み、平均粒子径は 430 ミクロンであった。

(実施例 28)

参考例 15 で得られた塩基性粒状ゲル（2）2450 g を 10 リットルニーダー

に投入し室温下、40rpmで攪拌下、参考例6で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(5)を150℃で60分間熱風乾燥した後、粉碎し、850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取したもの650g(含水率1.9%)を均一に添加し、その後10分間攪拌した。得られた混合物を80℃2時間熱風乾燥し、その後、無機微粒子(商品名:アエロジルR972、日本アエロジル製)を0.3%(対乾燥物)添加して均一に分散するようによく混合し、卓上型粉碎機で850ミクロンの金網を通過するように粉碎し、水膨潤性架橋重合体組成物(28)を得た。4時間および20時間での塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)はそれぞれ43g/g、48g/gであった。

(実施例29~38)

表1に示す組み合わせで、参考例15または16で得られた塩基性粒状ゲル(2)または(3)(固形分として100部)を10リットルニーダーに投入し室温下、40rpmで攪拌下、参考例17で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(7)をそれぞれ100部、122部、150部、185部、233部を均一に添加し、その後10分間攪拌した。得られた混合物を80℃2時間熱風乾燥し、その後、無機微粒子(商品名:アエロジルR972、日本アエロジル製)を0.3%(対乾燥物)添加して均一に分散するようによく混合し、卓上型粉碎機で850ミクロンの金網を通過するように粉碎し、水膨潤性架橋重合体組成物(29)~(38)を得た。1時間、4時間および20時間での塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)を表1に示した。

【表1】

	酸性架橋体／ 塩基性架橋体 混合比率	塩基性架橋体 番号	酸性架橋体 番号	塩水吸収倍率(50g/cm ² 荷重下)		
				1時間 (g/g)	4時間 (g/g)	20時間 (g/g)
実施例29	100/100	(2)	(7)	36.7	43.6	46.8
実施例30	122/100	(2)	(7)	36.6	43.8	47.4
実施例31	150/100	(2)	(7)	36.5	43.2	45.5
実施例32	185/100	(2)	(7)	36.2	42.0	43.4
実施例33	233/100	(2)	(7)	33.5	38.6	40.0
実施例34	100/100	(3)	(7)	34.6	41.6	43.6
実施例35	122/100	(3)	(7)	35.0	42.3	43.8
実施例36	150/100	(3)	(7)	35.2	41.8	43.3
実施例37	185/100	(3)	(7)	34.2	40.1	41.1
実施例38	233/100	(3)	(7)	32.5	37.1	38.0

酸性架橋体 : 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体

塩基性架橋体 : 水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体

5

(参考例 18)

270 g のアクリル酸、0.4 g のメチレンビスアクリルアミド、0.547 g
10 の過硫酸ナトリウム、0.157 g の 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノ
ンを 810 g の脱イオン水に溶解せしめ、単量体水溶液を調製し更に 15 分間窒素
を吹き込んで脱気した。この単量体水溶液を浅いガラス皿に流し込み、更に 25 分
間 15 mW/cm² の紫外線を照射して重合を行いポリアクリル酸架橋体ゲルを得た。
(比較例 4)

15 10% に希釈したポリエチレンジアミン水溶液 (商品名: 「EPOMIN P-1
000」、株式会社日本触媒製) に対し、エチレングリコールジグリシジルエーテ
ル (商品名: 「デナコール EX-810」、ナガセ化成製) を 1.5 モル% 加えて
60℃ で 16 時間反応させて架橋ポリエチレンジアミンを得た。ここで得られた架橋
ポリエチレンジアミンの可溶性成分量は 32.9% であった。得られた架橋ポリエ
20 レンジアミンゲル 37.4 部 (固形分として) と参考例 18 で得られたポリアクリル
酸架橋体ゲル固形分 62.6 部 (固形分として) とを予め別々にエクストルーダー
で細かく砕いた後、更に両者を混合し、得られた混合物をミートチョッパーを 2 回
通過せしめることで両者が均一に練られた混練物が得られた。得られた混練物を
オープン中 60℃ で 16 時間乾燥し、凍結粉碎し、850 ミクロン〜150 ミクロ
25 ンの粒子を分取して、比較水膨潤性架橋重合体組成物 (4) を得た。

このものの脱塩量は 0.29 g/g で、1 時間、4 時間、20 時間での塩水吸収
倍率 (50 g/cm² 荷重下) はそれぞれ 18.9 g/g、25.6 g/g、29.
6 g/g であった。また、1 時間、3 時間後の加圧下の吸収倍率 (50 g/cm² 荷
重下) は 13.6 g/g、17.1 g/g であった。

30 (比較例 5)

20%に希釈したポリエチレンジアミン水溶液（商品名：「EPOMIN P-1000」、株式会社日本触媒製）に対し、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル（商品名：「デナコールEX-810」、ナガセ化成製）を1.0モル%加えて60℃で16時間反応させて架橋ポリエチレンジアミンを得た。ここで得られた架橋ポリエチレンジアミンの可溶性成分量は23.2%であった。得られた架橋ポリエチレンジアミン37.4部（固形分として）と参考例18で得られたポリアクリル酸架橋体ゲル固形分62.6部（固形分として）とを予め別々にエクストルダで細かく砕いた後、更に両者を混合し、得られた混合物をミートチョッパーを2回通過せしめることで両者が均一に練られた混練物が得られた。得られた混練物をオープン中60℃で16時間乾燥し、凍結粉碎し、850ミクロン～150ミクロンの粒子を分取して、比較水膨潤性架橋重合体組成物（5）を得た。

このものの脱塩量は0.29g/gで、1時間、4時間、20時間での塩水吸収倍率（50g/cm²荷重下）はそれぞれ25.8g/g、31.5g/g、31.3g/gであった。また、1時間、3時間後の加圧下の吸収倍率（50g/cm²荷重下）は22.6g/g、23.0g/gであった。

（比較例6）

10%濃度のポリアリルアミン水溶液（商品名：PAA-10C、日東紡製）100gに攪拌下、室温条件下、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル（商品名デナコールEX-810、ナガセ化成工業株式会社製）2.4gを添加し、すぐに500ミクロン～150ミクロンの範囲に篩分けられた参考例17（含水率2.0%）で得られたポリアクリル酸架橋体粒子を18.6g混合し、ゲル化するまで攪拌した。その後、60℃で3時間熟成した後、ゲルを粗砕し、80℃1時間乾燥した。得られた乾燥物を850ミクロンの金網を通過するように卓上型粉碎機で粉碎し、比較水膨潤性架橋重合体組成物（6）を得た。このものの4時間での塩水吸収倍率（50g/cm²荷重下）は34.1g/gであった。

（比較例7）

10%濃度のポリアリルアミン水溶液（商品名：PAA-10C、日東紡製）100gに攪拌下、室温条件下、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル（商品名デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製）2.4gを添加し、すぐに500ミクロン～150ミクロンの範囲に篩分けられた参考例17で得られたポリアクリル

酸架橋体粒子に水を加え、その固形分が20%になるように膨潤させられたポリ
アクリル酸架橋体ゲル93.0g(固形分で18.6g)を混合し、ゲル化するまで攪
拌した。その後、60℃で3時間熟成した後、ゲルを粗砕し、80℃1時間乾燥し
た。得られた乾燥物を850ミクロンの金網を通過するように卓上型粉碎機で粉碎
し、比較水膨潤性架橋重合体組成物(7)を得た。このものの4時間での塩水吸収
5 倍率(50g/cm²荷重下)は34.4g/gで、脱塩量は0.28g/gであつた。

(比較例8)

30%濃度のポリエチレンジアミン水溶液(商品名:EPOMIN P-1000,
10 日本触媒製)66.7gに、架橋剤としてのN,N'-メチレンジシアクリルアミド
(日東化学工業株式会社製)2gを純水5gとメタノール15gからなる混合溶媒
に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら添加し、すぐに500ミクロン~150ミ
クロンの範囲に篩分けられた参考例17で得られたポリアクリル酸架橋体粒子を22
gを混合し、ゲル化するまで攪拌した。その後、60℃で3時間熟成した後、ゲル
15 を粗砕し、80℃1時間乾燥した。得られた乾燥物に無機微粒子(商品名:アエロ
ジルA-200, 日本アエロジル社製)を乾燥物重量に対して0.3wt%均一に添
加し、850ミクロンの金網を通過するように卓上型粉碎機で粉碎し、比較水膨潤
性架橋重合体組成物(8)を得た。このものの4時間での塩水吸収倍率(50g/
cm²荷重下)は32.2g/gであった。

20 (比較例9)

30%濃度のポリエチレンジアミン水溶液(商品名:EPOMIN P-1000,
日本触媒製)53.3gに、架橋剤としてのN,N'-メチレンジシアクリルアミド
(日東化学工業株式会社製)1.6gを純水3gとメタノール12gからなる混合
溶媒に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら添加し、すぐに500ミクロン~150
25 ミクロンの範囲に篩分けられた参考例17で得られたポリアクリル酸架橋体粒子を
26.4gを混合し、ゲル化するまで攪拌した。その後、60℃で3時間熟成した
後、ゲルを粗砕し、80℃1時間乾燥した。得られた乾燥物に無機微粒子(商品名:
アエロジルA-200, 日本アエロジル社製)を乾燥物重量に対して0.3wt%
均一に添加し、850ミクロンの金網を通過するように卓上型粉碎機で粉碎し、比
30 較水膨潤性架橋重合体組成物(9)を得た。このものの4時間での塩水吸収倍率

(50 g/cm^2 荷重下) は 33.0 g/g であった。

(実施例 39)

孔径 4.5 mm のプレートを取り付けたミートチョッパーにより平均粒子径 340 ミクロンに粉碎された参考例 5 と同様の組成で重合されたポリアクリル酸架橋体含水ゲル 60 部 (固形分換算) と孔径 2.4 mm のプレートを取り付けたミートチョッパーにより平均粒子径 150 ミクロンに粉碎された参考例 15 と同様の組成で架橋されたポリエチレンイミン架橋体含水ゲル 40 部 (固形分換算) をニーダー中で 5 分間、40 rpm の条件下で混合し、得られた混合物を 80°C で 1 時間熱風乾燥した。そして得られた乾燥物に無機微粒子 (商品名: A-200、日本アエロジル社製) を $0.3 \text{ wt}\%$ 均一に添加し、850 ミクロンの金網を通過するように粉碎し、水膨潤性架橋重合体組成物 (39) を得た。4 時間後の脱塩量は 0.41 g/g で、1 時間、4 時間、20 時間での塩水吸収倍率 (50 g/cm^2 荷重下) はそれぞれ 39.0 g/g 、 44.4 g/g 、 46.4 g/g であった。

(実施例 40)

本発明の参考例 10、15、16 の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の可溶性成分量はそれぞれ、3.2%、3.5%、6.3% であった。また、本発明の参考例 1、2、3、5、6、17 の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の可溶性成分量はそれぞれ 2.5%、8.5%、2.7%、2.7%、2.7%、2.7% であった。水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体含水ゲル状態で混合する場合に、それぞれの可溶性成分量が 10% 以下であることが重要であることは、例えばそれらを用いた本発明の実施例 12、29、34、39 において得られる水膨潤性架橋重合体組成物の 1 時間での塩水吸収倍率 (50 g/cm^2 荷重下) が全て 33.0 g/g 以上を達成できているのに対し、比較例 4 および 5 の比較水膨潤性架橋重合体組成物 (4) および (5) がそれに満たないことから明らかである。

(実施例 41)

内部を攪拌できるようにスリーワンモーターを設置した 2 L のビーカーに、30% のポリエチレンイミン (商品名: エボミン P-1000、株式会社日本触媒製) 1000 g を入れた。つぎに架橋剤としての N, N'-メチレンビスアクリルアミド (日東化学工業株式会社製) 18 g を純水 100 g とメタノール 200 g とからな

る混合溶媒に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら加えた。そして1分間、溶液が均一になるように攪拌した。その後容器を密封し60℃の恒温層に入れ、反応を行った。3時間後系の温度を室温まで放冷し、生成した塊状ゲルを孔径3.1mmのプレートを取り付けたミートチョッパーによりその平均ゲル粒子径が150ミクロンとなるように粉碎した。この可溶性成分量が7.5%のポリエチレンイミン架橋体含水ゲル粉碎物50部(固形分換算)と、孔径4.2mmのプレートを取り付けたミートチョッパーにより粉碎された平均ゲル粒子径300ミクロンの参考例5と同様の組成で重合されたポリアクリル酸架橋体含水ゲル50部(固形分換算)をニーダー中で5分間、40rpmの条件下でブレンドし、得られたブレンド物を80℃で1時間熱風乾燥した。そして得られた乾燥物に無機微粒子(商品名:A-200、日本アエロジル社製)を0.5wt%均一に添加し、850ミクロンの金網を通過するように粉碎し、水膨潤性架橋重合体組成物(41)を得た。このものの1時間、4時間、20時間での塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)はそれぞれ37.0g/g、45.0g/g、47.6g/gであり、その脱塩量は0.41g/gであった。

(比較例10)

実施例41で得られたニーダー混合後の含水ゲルを、さらにエクストルーダーにより微粒子化するまで混練押し出しし、得られた混練り物を80℃で1時間熱風乾燥した。そして得られた乾燥物に無機微粒子(商品名:A-200、日本アエロジル社製)を0.5wt%均一に添加し、850ミクロンの金網を通過するように粉碎し、比較水膨潤性架橋重合体組成物(10)を得た。このものの1時間、4時間、20時間での塩水吸収倍率(50g/cm²荷重下)はそれぞれ29.0g/g、35.7g/g、40.0g/gであり、その脱塩量は0.28g/gであった。

(実施例42)

温度計および窒素導入管を有する内容積5Lの蓋付きポリプロピレン製断熱重合容器に、アクリル酸900.0g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド7.69g、脱イオン水3591.3gを仕込んでモノマー水溶液とした。次に、このモノマー水溶液の温度を約20-23℃に保ちながら上記反応器内を1時間にわたって窒素置換した後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の1.0%水溶液を27.23g、10%過酸化水素水溶液を8.99g、L-アスコル

ビン酸の1%水溶液22.48gをそれぞれ攪拌下に添加して重合を開始させた。重合は約1分で開始し、モノマー水溶液の温度上昇とゲル化が観察され、さらに静置断熱重合を1時間継続することで固形分18.8%の含水ゲル状架橋重合体を得た。

5 次いで、得られた含水ゲル状架橋重合体を重合容器より取り出し、ロストル径9.5mmのミートチョッパーにて裁断し、平均粒子径が1000ミクロンの含水ゲル粒子を得た。500gの含水ゲル粒子を目開き100 μ mの金網上で27cm \times 19cmの大きさに広げて、150℃で15分間熱風乾燥器中で加熱処理を行った。加熱処理後にさらに粉碎して850 μ mの金網を通過せしめて、平均粒子径が350ミクロン、その含水率が1.6%、可溶性成分量が3.3%の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(8)を得た。

(実施例43)

実施例42において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体の加熱処理時間を5分とする以外は同様にして、平均粒子径が350ミクロン、その含水率が3.0%、可溶性成分量が2.9%の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(9)を得た。

(実施例44)

実施例42において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体の加熱処理時間を20分とする以外は同様にして、平均粒子径が350ミクロン、その含水率が1.6%、可溶性成分量が3.5%の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(10)を得た。

(実施例45)

実施例42において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体の加熱処理時間を30分とする以外は同様にして、平均粒子径が350ミクロン、その含水率が1.3%、可溶性成分量が3.6%の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(11)を得た。

(実施例46)

実施例42において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体の加熱処理時間を60分とする以外は同様にして、平均粒子径が350ミクロン、その含水率が0.9%、可溶性成分量が3.8%の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(12)を得た。

得た。

(実施例 4 7)

実施例 4 2 において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体を 1 0 0℃で 6
0 分間加熱処理する以外は同様にして、平均粒子径が 3 5 0 ミクロン、その含水率
5 が 4. 3 %、可溶性成分量が 2. 4 % の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (1
3) を得た。

(実施例 4 8)

実施例 4 2 において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体を 1 2 0℃で 3
0 分間加熱処理する以外は同様にして、平均粒子径が 3 5 0 ミクロン、その含水率
10 が 4. 6 %、可溶性成分量が 2. 4 % の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (1
4) を得た。

(実施例 4 9)

実施例 4 2 において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体を 1 2 0℃で 6
0 分間加熱処理する以外は同様にして、平均粒子径が 3 5 0 ミクロン、その含水率
15 が 1. 2 %、可溶性成分量が 2. 4 % の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (1
5) を得た。

(実施例 5 0)

実施例 4 2 において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体を 1 2 0℃で 2
時間加熱処理する以外は同様にして、平均粒子径が 3 5 0 ミクロン、その含水率
20 が 0. 9 %、可溶性成分量が 2. 6 % の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体 (1 6)
を得た。

(実施例 5 1)

実施例 4 2 において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体の加熱処理を 1
6 0℃で 3 0 分とする以外は同様にして、平均粒子径が 3 5 0 ミクロン、その含水
25 率が 0. 5 %、可溶性成分量が 3. 5 % の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体
(1 7) を得た。

(実施例 5 2)

実施例 4 2 において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体の加熱処理を 1
7 0℃で 3 0 分とする以外は同様にして、平均粒子径が 3 5 0 ミクロン、その含水
30 率が 0. 3 %、可溶性成分量が 3. 5 % の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体

(18)を得た。

(実施例53)

実施例42において、同様に重合した後、含水ゲル状架橋重合体の加熱処理を180℃で30分とする以外は同様にして、平均粒子径が350ミクロン、その含水率

(19)を得た。

(参考例19)

攪拌羽根を備えた5Lの反応容器に、30%のポリエチレンイミン水溶液（商品名：EPOMIN P-1000、株式会社日本触媒製）2500gを入れた。次いでメチレンビスアクリルアミド75gを純水725gに溶解した架橋剤水溶液を、攪拌しながらポリエチレンイミン水溶液に加え、溶液が均一となるように約1分間攪拌した。その後、反応容器を昇温し、温度60℃で3時間反応を行った。3時間後、系温度を室温にまで冷却し、生成した塊状ゲルをミートチョッパー（ロストル2.4mm）で粉碎し、塩基性粒状ゲル（4）を得た。得られた塩基性粒状ゲル（4）の平均粒子径は150ミクロンで、固形分は25.0%、可溶性成分量は3.6%であった。

(実施例54)

参考例19で得られた塩基性粒状ゲル（4）（固形分として100部）を10リットルニーダーに投入し、室温下、40rpmで攪拌しながら、実施例42～53で得られた水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（8）～（19）をそれぞれ100部均一に添加し、その後10分間攪拌した。得られた混合物を80℃で2時間熱風乾燥し、その後無機粒子（商品名：レオシールQS-20、株式会社トクヤマ製）を混合物に対して0.3%添加して均一に分散するようによく混合し、卓上型粉碎機で850ミクロンの金網を通過するように粉碎し、水膨潤性架橋重合体組成物を得た。これらの1時間、4時間での塩水吸収倍率（50g/cm²）荷重下を表2におよび図2に示した。

【表2】

	水中で酸性を示す 水膨潤性架橋重合体		水膨潤性架橋重合体組成物の 塩水吸収倍率	
	含水率 (%)	可溶性成分量 (%)	1時間後 (g/g)	4時間後 (g/g)
実施例42	1.6	3.3	37.6	44.0
実施例43	3.0	2.9	38.1	44.4
実施例44	1.6	3.5	37.9	44.1
実施例45	1.3	3.6	37.8	44.5
実施例46	0.9	3.8	34.8	39.9
実施例47	4.3	2.4	40.4	46.3
実施例48	4.6	2.4	39.2	45.6
実施例49	1.2	2.4	39.0	45.4
実施例50	0.9	2.6	35.0	40.0
実施例51	0.5	3.5	35.2	40.1
実施例52	0.3	3.5	34.1	39.8
実施例53	0.2	3.4	32.0	36.5

(参考例20)

アクリル酸68.97部、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.74部、および水275.8部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液2.1部、過酸化水素の10重量%水溶液0.7部とL-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.7部をそれぞれ添加したところ4.5分後に重合が開始し、21分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状ポリアクリル酸を取り出し、含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(20)を得た。このものの残存アクリル酸は7610ppmであった。

(参考例21)

アクリル酸69.11部、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.59部、および水275.8部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液2.1部、過酸化水素の10重量%水溶液0.7部とL-アスコルビン酸の1重量%水溶液1.7部をそれぞれ添加したところ6分後に

重合が開始し、3 2 分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した3 0 分後に、生成した含水ゲル状ポリアクリル酸を取り出し、含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(2 1)を得た。このものの残存アクリル酸は5 7 9 0 p p mであった。

(参考例 2 2)

滴下ロート、攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた2 0 Lのステンレス釜に、無機粒子(商品名:アエロジルR 9 7 2、日本アエロジル社製)1 0 0 gを含むシクロヘキサン溶液1 0 Lを仕込み、室温下に攪拌を行った。次に予め0℃に冷却した3 0 %のポリエチレンイミン(商品名:エボミンP-1 0 0 0、株式会社日本触媒製)5 6 3 6 gおよび純水4 0 0 0 gからなるポリエチレンイミン水溶液に、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX 8 1 0、ナガセ化成工業株式会社製)の5 0 %水溶液3 6 3 gを攪拌しながら加えて、架橋剤およびポリエチレンイミンを含む水溶液を調整し、ついでこの溶液を室温下にシクロヘキサン溶液に攪拌しながら加えた。攪拌下、徐々に系の温度を6 5℃にまで昇温し、6 5℃で3 時間反応を行った。その後系温度を室温にまで冷却し、生成した含水球状ゲルを吸引ろ過した。次いでこの含水球状ゲルを更に多量の純水の中に2 4 時間浸漬した後ろ過し、得られた含水球状ゲルを6 0℃で2 0 時間減圧乾燥することにより、含水率1 5 %の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(5)を得た。

(参考例 2 3)

ポリアリルアミンの1 0 %水溶液(商品名:PAA-1 0 C、日東紡績株式会社製)2 0 部に架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX 8 1 0、ナガセ化成工業株式会社製)を0. 5 部混合し、密閉容器中で5 0℃で2 4 時間加熱し、ポリアリルアミン架橋体を得た。得られたポリアリルアミン架橋体をミキサー中で細断し、含水ゲル状の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(6)を得た。

(実施例 5 5)

参考例 2 0 で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体(2 0)1 0 0 部に参考例 2 2 で得られた水溶液中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体(5)2 3. 5 部をニーダー中攪拌でしながら添加し1 0 分間混合した。混合物をロストル

径 3.1 mm のミートチョッパーを通過せしめ、混合物を 80℃ の熱風乾燥機中で 1 時間乾燥し、更に乾燥物 100 部にシリカ微粒子（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル社製）0.5 部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き 850 ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（55）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（55）の含水率は 18.4% であり、残存アクリル酸は ND（検出不可能：50 ppm 未満）であった。また本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（55）は、液を吸収し始めてから 10 分後に 24.5 g/g、60 分後に 36.4 g/g の塩水吸収倍率を示した。

（実施例 56）

参考例 21 で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（21）100 部に参考例 22 で得られた水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（5）23.5 部をニーダー中で攪拌しながら添加し 10 分間混合した。混合物をロストル径 3.1 mm のミートチョッパーを通過せしめ、混合物を 80℃ の熱風乾燥機中で 1 時間乾燥し、更に乾燥物 100 部にシリカ微粒子（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル社製）0.5 部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き 850 ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（56）を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（56）の含水率は 18.6% であり、残存アクリル酸は ND（検出不可能：50 ppm 未満）であった。また本発明の水膨潤性架橋重合体組成物（56）は、液を吸収し始めてから 10 分後に 22.3 g/g、60 分後に 33.6 g/g の塩水吸収倍率を示した。

（実施例 57）

参考例 21 で得られた含水ゲル状の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体（21）100 部に対し、参考例 23 で得られた含水ゲル状の水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体（6）を 150 部添加し、ニーダー中で攪拌しながら混合し、さらに混

合物をロストル径3.1mmを通過せしめた。混合物を80℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥した後ロールミル式粉碎機で粉碎した。粉碎物を分級し、目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、通過物を分取して、水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体とが一体化されてなり、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の酸基の一部が水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体で中和されてなる、含水率が8.6%の本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(57)を得た。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(57)の残存アクリル量は90ppmに低減されていた。本発明の水膨潤性架橋重合体組成物(57)は、液を吸収し始めてから10分後に32.1g/g、60分後に45.5g/gの塩水吸収倍率を示した。

以上の実施例・比較例から次のことが分かる。すなわち、比較例2、3の乾燥した両水膨潤性架橋重合体をドライブレンドしたものに対し、実施例1～9、11、28～40の一方を含水ゲル状態で混合したもの、および、実施例10、12～25、41の両方を含水ゲル状態で混合したもの、実施例26、27の乾燥した両水膨潤性架橋重合体を水存在下で混合したものは、いずれも優れた物性値を示している。また、実施例6～38、55～57および図1では初期加圧下塩水吸収倍率が優れていることを、実施例13～25では両方をゲル状態で混合する場合にゲル粒度を調整することが物性に効果的であること、実施例55～57では残存モノマーが減少することを示している。

比較例4、5では、可溶性成分量の多い水膨潤性架橋重合体を用いているのに対し、実施例39、40では、同じ組成であっても、可溶性成分量の少ない水膨潤性架橋重合体を用いれば、著しく塩水吸収倍率および脱塩量に優れた水膨潤性架橋重合体組成物が得られることを示している。

実施例41と比較例10との比較から、予め水膨潤性架橋重合体の含水ゲルの粒子の大きさを制御しておき、その後両者を過度の力がかからないように混合する(すなわち混合前の粒子形状を維持した状態で混合を行う)ことで、著しく塩水吸収倍率および脱塩量に優れた水膨潤性架橋重合体組成物が得られることがわかる。

実施例54の結果および実施例29～38の結果より明らかなように、水中で酸性を示す含水ゲル状架橋重合体を100℃以上の温度で加熱処理する際に、加熱処理後の含水率が1%以上20%未満の範囲となるように加熱処理することで、生理

- 食塩水の吸水倍率および4時間後の塩水吸収倍率に優れた水膨潤性重合体組成物が得られることがわかる。この理由については定かではないが、水中で塩基性を示す化合物とのイオン結合の形態に何らかの差が生じているものと推定される。これらの結果からも本発明において、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子とが粒子間に水を介した状態でイオン結合によって一体化されてなることが重要であると考えられる。

産業上の利用可能性

- 本発明の水膨潤性架橋重合体組成物は、加圧下条件において、すばやく塩水を吸収することができ、しかも優れた加圧下の吸収倍率を示す。したがって、本発明の水膨潤性架橋重合体組成物をおむつなどの吸収物品の吸水剤として使用した場合には、長時間使用した場合であっても漏れを著しく低減でき、表面をサラサラの乾いた状態に保つことができる。

請 求 の 範 囲

1. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、 3.5 g/cm^2 荷重下での10時間の塩水吸収倍率が少なくとも 50 g/g であり、 3.5 g/cm^2 荷重下においてその10時間の塩水吸収倍率の60%を5分未満で吸収することを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

2. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、 21 g/cm^2 荷重下での10時間の塩水吸収倍率が少なくとも 40 g/g であり、 21 g/cm^2 荷重下においてその10時間の塩水吸収倍率の60%を5分未満で吸収することを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

3. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子とが粒子間に水を介した状態でイオン結合によって一体化されてなり、かつ60分の塩水吸収倍率が 33 g/g 以上であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

4. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がそれぞれ $1 \sim 1000$ ミクロンの範囲の粒子の状態で一体化されてなる、請求項3記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

5. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子の酸基の少なくとも一部が、前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子により中和されて粒子間に水を介した状態でイオン結合が形成されており、かつ加圧下吸収倍率が 25 g/g 以上であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

6. 前記水膨潤性架橋重合体組成物の含水率が $5 \sim 25$ 重量%である、請求の範囲第3項または第5項に記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

7. 水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がポリエチレンイミン架橋体および/またはポリアルルアミン架橋体である、請求の範囲第1項、第2項、第3項または

第5項に記載の水膨潤性架橋重合体組成物。

8. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体がポリアクリル酸架橋体であり、前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がポリエチレンイミン架橋体および/またはポリアリルアミン架橋体であり、脱塩量が0.35 g/g以上であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物。

9. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物の製法であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体粒子に前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体粒子を添加して前記酸基の少なくとも一部を中和して粒子間に水を介した状態でイオン結合を形成する工程を含むことを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物の製法。

10. 水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体との混合物を含む水膨潤性架橋重合体組成物の製法であって、前記水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と、前記水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体の少なくとも一方が含水ゲルの状態で混合する工程を含み、混合前の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体および水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体のいずれもが可溶性成分量が10重量%以下であることを特徴とする水膨潤性架橋重合体組成物の製法。

11. 混合時に加わる力が、50 kg/cm²未満の面圧力あるいは25 kg/cm未満の線圧力となるように、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体と水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体とを混合する、請求の範囲第10項記載の水膨潤性架橋重合体組成物の製法。

12. 混合前の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体が含水ゲル状態であり、その平均ゲル粒径が100~1500ミクロンである、請求の範囲第10項記載の水膨潤性架橋重合体組成物の製法。

13. 混合前の水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体が含水率1~20重量%であり、その平均粒子径が300ミクロン以上である、請求の範囲第10項記載の水膨潤性架橋重合体組成物の製法。

14. 水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体がポリエチレンイミン架橋体および／またはポリアリルアミン架橋体である、請求の範囲第9項または第10項記載の水膨潤性架橋重合体組成物の製法。

15. カルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸基を含有し、その酸基の80～100モル%が酸の形で存在する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に水溶液重合し、次いで得られる含水ゲル状重合体をその含水率が1重量%以上20重量%未満の範囲となるように100℃以上の温度で加熱処理し、必要に応じて粉碎する工程を含む、水中で酸性を示す水膨潤性架橋重合体の製造方法。

Fig. 1

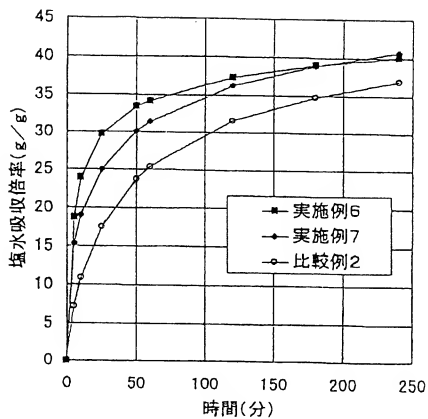
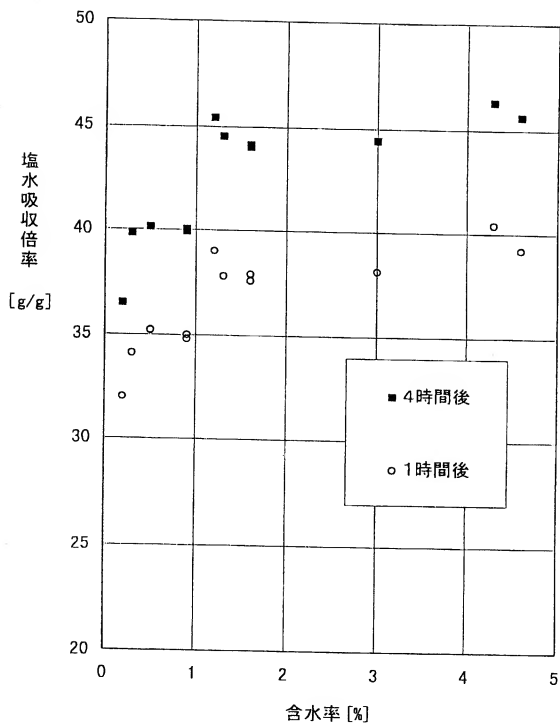


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C08L101/00, B01J20/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08L1/00-101/14, B01J20/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 9615162, A1 (The Proctor & Gamble Company), 23 May, 1996 (23.05.96), Claims & EP, 791019, A1	1-15
A	WO, 9615180, A1 (The Proctor & Gamble Company), 23 May, 1996 (23.05.96), Claims & EP, 791031, A1 & US, 5804605, A	1-15
A	WO, 9617681, A1 (The Proctor & Gamble Company), 13 June, 1996 (13.06.96), Claims & EP, 796144, A1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 1999 (22.11.99)Date of mailing of the international search report
30 November, 1999 (30.11.99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁴ C08L101/00, B01J20/26

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁴ C08L1/00-101/14, B01J20/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 9615162, A1 (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 23. 5月. 1996 (23. 05. 96), 特許請求の範囲 &EP, 791019, A1	1-15
A	WO, 9615180, A1 (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 23. 5月. 1996 (23. 05. 96), 特許請求の範囲 &EP, 791031, A1 &US, 5804605, A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願
- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
22. 11. 99

国際調査報告の送付日
30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
藤本 保
電話番号 03-3581-1101 内線 3495



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 9 6 1 7 6 8 1, A 1 (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 13. 6月. 1996 (13. 06. 96), 特許請求の範囲 & EP, 7 9 6 1 4 4, A 1	1-15